KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

VAN 30 DECEMBER 1914
- TOT 23 APRIL 1915 -

DEEL XXIII
(2DE GEDEELTE)

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
MEI 1915

INHOUD.





KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Woensdag 30 December 1914.

Deel XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. Lorentz.
Secretaris: de Heer P. Zeeman.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is eene kennisgeving van den Heer G. A. F. Molengraaff, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN doet eene mededeeling (N°. 145*a* uit het Nat. Lab. te Leiden): *„Over het meten van de drukking in een zeepbel.”*

Bij het meten van de drukking in een zeepbel met een open vloeistofmanometer kan zich het eigenaardige geval voordoen, dat de meting onmogelijk wordt, doordat de toestand labiel wordt. Deze omstandigheid kwam toevallig onder mijn aandacht, toen beproefd werd de meting van de genoemde drukking, die betrekkelijk klein is, nauwkeuriger te maken door het gebruik van een micromanometer; in dit instrument, waarvan de inrichting hier overigens niet ter zake doet, werkt de te meten drukking op een groot vloeistofoppervlak (ongeveer 4π cm^2), hetwelk bij verandering van de drukking zich evenveel verplaatst, alsof het instrument een eenvoudige open watermanometer met twee even wijde buizen ware. Bij het gebruik van dezen manometer bleek het onmogelijk met zeepbellen te werken kleiner dan ongeveer 1 cm middellijn, daar kleinere bellen zich steeds vanzelf samentrokken, zonder dat in den toestel een lek kon worden ontdekt, terwijl met een manometertje met nauwe buizen een dergelijke moeilijkheid nooit was voorgekomen.

Een beschouwing van de evenwichtsverhoudingen moest de verklaring van het verschijnsel leveren en nu bleek spoedig, dat het in verband stond met de volumeverandering van den manometer door de verplaatsing van het vloeistofoppervlak bij verandering van de drukking. Denkt men zich een toestand van evenwicht tusschen de oppervlaktespanning σ en de overdrukking $p - p_0$ (p_0 = atmosferische drukking), waarin dus $p - p_0 = \frac{4\sigma}{r}$ is (r = straal van de zeepbel), en geeft aan de bel een virtueele verandering, bijvoorbeeld een verkleining van den straal, dan wordt de capillaire drukking verhoogd en daarmede gaat een daling van het vloeistofoppervlak gepaard, welke op haar beurt een volumevergrooting met zich brengt. De toestand is nu zeker labiel, indien deze laatste volumevergrooting de aan het volume van de zeepbel toegekende verkleining overtreft; immers in het vergroote volume is de drukking van het gas kleiner en door deze verkleining wordt een verdere samentrekking van de zeepbel veroorzaakt. Het is nu tevens duidelijk, waarom het verschijnsel eerst bij het gebruiken van den wijden manometer werd opgemerkt: de volumevergrooting bij drukverhooging is daar veel aanmerkelijker.

Men zou geneigd kunnen zijn tot de gevolgtrekking, dat de grens tusschen labiel en stabiel daar gezocht moet worden, waar de beide

genoemde volumeveranderingen aan elkaar gelijk zijn. Dat deze gevolgtrekking onjuist is, blijkt, wanneer men de stabiliteitsvoorwaarde nauwkeurig opstelt. De aard van het evenwicht hangt n.l. daarvan af, of bij een virtueele verkleining van de zeepbel de door de oppervlaktespanning veroorzaakte drukking minder of meer toeneemt, dan de drukking van het gas en deze laatste wordt, zoo de temperatuur standvastig gedacht wordt, door de wet van BOYLE bepaald. In het eerste geval verkrijgt bij de virtueele verkleining van de bel de gasdrukking de overhand en de toestand is stabiel, in het tweede geval is hij labiel.

Noemen we het volume van de ruimte tusschen de uitmonding van de buis, waaraan de bel geblazen wordt, tot het vloeistofoppervlak bij gelijkheid van drukking binnen en buiten v_0, h de verplaatsing van dit oppervlak en O de doorsnede van de manometerbuis, dan is, daar de bel als een volledige bol mag beschouwd worden,

$$v = v_0 + \frac{4}{3}\pi r^3 + hO,$$

terwijl, wanneer d de dichtheid van de manometervloeistof is,

$$2hdg = p - p_0 = \frac{4\sigma}{r},$$

zoodat:

$$v = v_0 + \frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{2\sigma O}{rdg}.$$

De verandering van de capillaire drukking wordt bepaald door de betrekking:

$$-\frac{d(p-p_0)}{dr} = \frac{4\sigma}{r^2},$$

terwijl voor de gasdrukking de betrekking $pv = c$ geldt, zoodat

$$-\frac{dp}{dr} = -\frac{dp}{dv}\frac{dv}{dr} = \frac{c}{v^2}\left(4\pi r^2 - \frac{2\sigma O}{r^2 dg}\right) = \frac{p}{v}\left(4\pi r^2 - \frac{2\sigma O}{r^2 dg}\right)$$

en de toestand is stabiel of labiel, naarmate

$$\frac{4\sigma}{r^2} \lessgtr \frac{p}{v}\left(4\pi r^2 - \frac{2\sigma O}{r^2 dg}\right)$$

is.

Dezelfde uitkomst wordt verkregen uit de voorwaarde, dat bij stabiel, resp. labiel evenwicht de vrije energie van een afgesloten systeem een minimum, resp. een maximum is. Voor de vrije energie kan in dit geval geschreven worden:

$$\psi = 8\pi r^2 \sigma - c \log v + O h^2 dg + p_0 v,$$

waaruit:

$$\frac{d\psi}{dr} = 16\pi r \sigma - \frac{c}{v}\frac{dv}{dr} + 2 O h\, dg \frac{dh}{dr} + p_0 \frac{dv}{dr},$$

of na herleiding

$$\frac{d\psi}{dr} = 16\pi r \sigma - (p - p_0)\, 4\pi r^2.$$

Uit $\frac{d\psi}{dr} = 0$ volgt de boven reeds vermelde betrekking: $p - p_0 = \frac{4\sigma}{r}$.

Verder wordt:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = 16\pi\sigma - (p - p_0)\, 8\pi r - \frac{dp}{dv}\frac{dv}{dr}\, 4\pi r^2 =$$

$$= -16\pi\sigma + \frac{p}{v}\left(4\pi r^2 - \frac{2\sigma O}{r^2 dg}\right) 4\pi r^2 \gtrless 0,$$

waaruit dezelfde ongelijkheid voortvloeit als boven werd verkregen.

Deze betrekking doet in de eerste plaats zien, dat ook zonder den manometer de toestand labiel worden kan, nl. indien

$$\frac{4\sigma}{r^2} > \frac{p}{v} 4\pi r^2 \quad \text{of} \quad r^4 < \frac{\sigma}{\pi}\frac{v}{p}.$$

De waarde van r wordt beperkt door de omstandigheid, dat ze niet kleiner kan zijn dan de straal van de buis, waaraan de zeepbel geblazen wordt, en, daar p van de orde 10^6 is, terwijl σ voor een zeepoplossing ongeveer 25 bedraagt, zal de labiele toestand alleen met een groot volume v verwezenlijkt kunnen worden. Ten einde de bovenstaande vergelijking op de proef te stellen werd een mandeflesch van 30 Liter ($v = 30000$) aan den toestel zonder manometer verbonden: voor dat geval is de voorwaarde $r < 0.7$ cm. De labiliteit openbaarde zich bij het blazen van de bel daarin, dat, zoodra de bel den halven bol overschreed, ze zich in eens tot aanmerkelijke grootte opblies. Bij het verkleinen van de bel door het uitlaten van lucht, beneden de aangegeven grens was de labiliteit minder duidelijk. De bel bleef zonder merkbare verkleining bestaan; waarschijnlijk moet dit aan niet geheel opgehelderde vertraging worden toegeschreven, want door tegen de buis te tikken kon de bel overeenkomstig de verwachting tot samentrekking gebracht worden.

Zooals de vergelijking doet zien, zal met den manometer, waardoor de tweede term in het tweede lid bepaald wordt, de labiele toestand veel gemakkelijker en dus ook bij een klein volume te voorschijn kunnen komen, des te eerder naarmate het oppervlak O groot is. De berekening leert, dat het eerste lid zelfs met $v = 1000$ cm^3 te

klein is om in aanmerking te komen, en de voorwaarde wordt dus bij benadering:

$$4\pi r^2 \gtrless \frac{2\sigma O}{r^2 dg} \quad \text{of} \quad r^4 \gtrless \frac{\sigma O}{2\pi dg}.$$

In dit geval stemt de voorwaarde voor labiliteit, zooals blijkt, overeen met de in den aanvang genoemde, dat de volumeverandering van de bel kleiner is dan die van den manometer.

Ten einde het verschijnsel nog sprekender te maken dan met den genoemden open manometer, werd deze vervangen door een grooten trechter, die met den toestel verbonden omgekeerd in een groote bak met water geplaatst werd met den rand onder het wateroppervlak. Het oppervlak O bedroeg nu 64π en bovendien was de verplaatsing h zoo goed als geheel tot het oppervlak binnen den trechter beperkt (daar in de groote bak het niveau niet merkbaar verandert) en dus twee maal zoo groot als bij den open manometer met gelijke beenen; in dit geval wordt $hdg = p$ en de voorwaarde is

$$r^4 \gtrless \frac{\sigma O}{\pi dg},$$

waaruit met de aangegeven getalwaarden voor den overgang tot den labielen toestand $r < 1.1$ cm. volgt. Door de proef werd bevestigd, dat de bel niet kleiner kon gemaakt worden dan ± 2cm. middellijn, zonder dat ze zich begon samen te trekken.

De samentrekking gaat voort, zoolang de zeepbel grooter is dan een halve bol; wanneer deze toestand gepasseerd is, wordt r weder grooter; de capillaire drukking gaat dus nu afnemen en de samentrekking zal ophouden, wanneer de capillaire drukking gelijk geworden is aan de door de aanwezige hoeveelheid gas uitgeoefende drukking. De toestand kan nu niet anders dan stabiel zijn, daar met een verdere samentrekking een vermindering van de capillaire drukking en dus een vermindering van het manometervolume en dus een vermeerdering van de gasdrukking samengaat.

Met behulp van de gegeven betrekkingen kan nog de vraag beantwoord worden, of bij vergrooting van c (uit de formule $pv = c$), d.w.z. bij temperatuurverhooging of bij vermeerdering der hoeveelheid lucht, de zeepbel grooter dan wel kleiner zal worden. Uit de betrekking

$$\frac{dc}{dr} = p\frac{dv}{dr} + v\frac{dp}{dr} = p\frac{dv}{dr} - v\frac{4\sigma}{r^2}$$

blijkt, dat in den stabielen toestand de zeepbel grooter wordt en omgekeerd in den labielen toestand.

Anatomie. — De Heer J. BOEKE doet eene mededeeling: *„Over den samenhang tusschen zenuweindiging en gladde spiercel, in verband met de accessorische (autonome) innervatie der dwarsgestreepte spieren."*

In den laatsten tijd is voor de meest verschillende vormen der dwarsgestreepte spieren aangetoond, dat de motorische eindplaat, die de prikkel van het zenuwstelsel uit op de spiervezel overbrengt, hypolemmaal ligt, d.w.z. niet buiten het sarcolemma blijft liggen, zooals vroeger meestal werd aangenomen, doch door het sarcolemma heendringt, in het daar ter plaatse tot de zoogenaamde „zoolplaat" verdikte sarcoplasma komt te liggen, en met een netwerk in dat sarcoplasma, het zoogenaamde periterminale netwerk, in directe verbinding treedt.

Naast de gewone motorische eindplaat bleek daarbij nog een tweede zenuweindiging op de dwarsgestreepte spiervezel voor te komen, hetzij in de zelfde zoolplaat ingebed als de boven beschreven eindplaat, hetzij zelfstandig op de spiervezel liggende, doch steeds hypolemmaal gelegen. Daar deze zenuweindiging, aan het einde van een merglooze zenuwvezel voorkomende, na doorsnijding van den zenuw vlak na hare uittreding uit den hersenstam, niet degenereerde, terwijl de gewone motorische eindplaat dit wel deed, lag de veronderstelling voor de hand, dat men hier met een sympathische (autonome) zenuwvezel en zenuweindiging te doen had, die wellicht met de tonische innervatie van de spier in verband stond. Bij mijn eerste publicatie over deze zenuwen (congres te Utrecht 1909) [1]) werd deze veronderstelling reeds door mij uitgesproken. Zij is in 1914 en het vorig jaar door de onderzoekingen van DE BOER bevestigd.

In fig. 1 toon ik u hier een dergelijke sympathische zenuweindiging (*a f*) op een spiervezel van den musculus obliquus sup. oculi, behouden gebleven na doorsnijding van den nervus trochlearis, waardoor de gewone motorische zenuweindiging (*m*) geheel degenereerde.

Is nu die zgn. accessorische innervatie van de dwarsgestreepte spiervezels van autonomen (sympathischen) aard, dan rijst terstond de volgende vraag: de motorische eindplaat en ook de accessorische zenuweindiging bij de dwarsgestreepte spiervezels ligt hypolemmaal, d.w.z. de zenuw dringt door het sarcolemma en dringt dus in het protoplasma (sarcoplasma) van den spiervezel in. Nu dringt volgens de algemeen heerschende opvatting de efferente sympathische zenuw

---

[1]) Handelingen 9de Natuur- en Geneesk. Congres, Utrecht, April 1909. Uitvoeriger in een opstel in den Anatomischen Anzeiger Bd. 44, 1913, bladz. 343—356.

niet in de gladde spiercel binnen, doch blijft op de oppervlakte van de cel liggen. Waarom zou een dergelijke tegenstrijdigheid bij twee

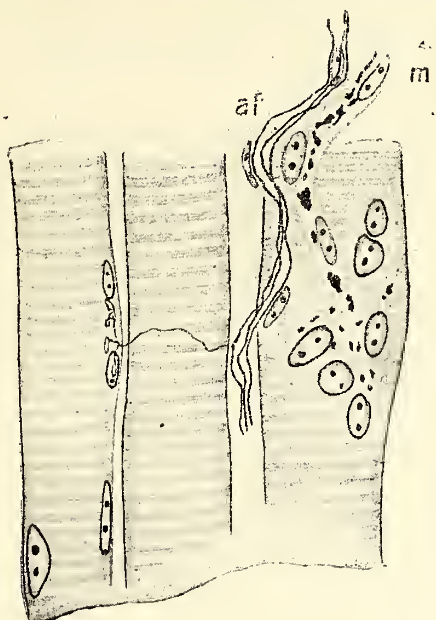


Fig. 1.

Zenuweindigingen op spiervezels van den musc. obliq. sup. oculi van de kat, na doorsnijding van den nervus trochlearis.

af = accessorische (autonome) vezel met niet gedegenereerde eindvertakking.

m = motorische gedegenereerde zenuw met eindplaat.

gelijkwaardige elementen bestaan? Wij zullen zien, dat zij in werkelijkheid niet bestaat, en dat de zenuwvezel, die de gladde spiercel innerveert, zich juist zoo verhoudt als de accessorische zenuwvezel, die de dwarsgestreepte spiervezel hare tonische innervatie bezorgt.

Over het algemeen is de innervatie van de gladde musculatuur slechts zeer moeilijk te bestudeeren. Golgi-praeparaten en methyleenblauw-kleuringen gelukken dikwijls voortreffelijk, maar omtrent den werkelijken samenhang tusschen zenuwvezel en spiercellen is uit dergelijke preparaten geen zekere conclusie te trekken. Afgezien van vroegere aberrante opgaven, volgens welke de zenuwvezels in de cel, zelfs in de kern en in den nucleolus zouden doordringen (Thanhofer, zelfs in 1890 nog Obregia), wordt steeds door alle onderzoekers aangegeven (ik behoef slecht de namen van Kölliker, Löwit, Erik Müller, Retzius te noemen), dat de motorische zenuwvezelen tusschen de gladde spiercellen doorloopen, daarbij dikwijls netvormig met

elkaar samenhangend, en dat zij dan zonder in de cellen zelf binnen te dringen zich tegen de oppervlakte der spiercellen aanleggen en daar ter plaatse met een meestal knopvormige eindverdikking eindigen.

Ook AGABABOW [1]), die dit vraagstuk het laatst heeft onderzocht, geeft in zijn studie over de zenuwen der oogbolvliezen aan, dat „in keinem einzigen seiner Praeparaten je etwas zu sehen war, was als ein unmittelbarer Zusammenhang des Nervenfädchens mit dem Protoplasma, dem Kern oder gar dem Nucleolus der Muskelzellen zu deuten wäre". [2]). AGABABOW onderzocht de innervatie van het corpus ciliare en vond daarbij in hoofdzaak de bevestiging van zijne vroegere waarnemingen uit het jaar 1897. Aan albinotische katten- en menschenoogen kon hij daarbij aantoonen het bestaan van: 1°. eindapparaten van de motorische zenuwen in den musculus ciliaris, 2°. vasomotoren voor de ciliairbloedvaten, 3°. eindapparaten van gevoelszenuwen, 4°. eindapparaten van gevoelszenuwen in de lamina suprachorioidea, die als een losse bindweefsellaag het corpus ciliare aan de buitenzijde bekleedt. Wat de motorische zenuwen van den musculus ciliaris betreft, zag AGABABOW bij katten en menschen talrijke dunne zenuwvezeltjes tusschen de spiercellen doorloopen; op verschillende punten, steeds buiten het bereik van de cellen zelf, hielden zij op, en legde het einde van de zenuw zich tegen de cel aan. Daarmede is nu evenwel volgens A. het werkelijke einde van den zenuwvezel nog niet bereikt, want somtijds kon hij waarnemen, dat dit fijne zenuwdraadje zich nog weder gaffelvormig splitste, en dat deze beide eindtakjes de spiercel van beide zijden omvatten. De conclusie, waartoe zijn onderzoek AGABABOW brengt, is „dass eine jede Muskelzelle von einem Netze sehr feiner Nervenfäden umflochten wird; hierbei stehen die Nervennetze der Nachbarzellen noch durch 2—3 Fädchen unter einander in Verbinding. Diese Endigungsart der motorischen Nerven in Gestalt eines perizellulären Netzes, welches eine jede Muskelzelle umspinnt (o h n e terminale Anschwellungen) ist mit grosser Wahrscheinlichkeit eine für die motorischen Nerven der glatten Muskulatur (Sphincter iridis, Gefässe, Darm) allgemeine Erscheinung".

AGABABOW onderzocht de innervatie door middel van Golgi-praeparaten en met methyleenblauwkleuring. Nu is mij dit door AGABABOW geschetste beeld zeer goed bekend. In talrijke Golgi- en methyleenblauwpreparaten van darmwand en vaatwand bij verschillende dieren

---

[1]) A AGABABOW. Ueber die Nerven der Augenhäuten, v. Graefe's Archiv für Ophthalmologie, 83. Bnd, 2. Heft. 1912,

[2]) l.c. pag. 355.

[3]) l.c. pag. 358. cf. TIMOFEJEW 1896.

J. BOEKE: „Over den samenhang tusschen zenuweindiging en gladde spiercel, in verband met de accessorische (autonome) innervatie der dwarsgestreepte spieren."



Fig. 2.
Verschillende zenuweindigingen uit den Musculus ciliaris van het menschen-oog.
ab = sensibele eindknoppen.
c = neurofibrillen-netwerk tusschen de spiercellen.
d—h = motorische intracellulaire eindigingen.

vond ik steeds een zelfde beeld, alleen wisselend wat betreft de details, en wat betreft het al of niet veelvuldig voorkomen der zgn. eindaanzwellingen. Dergelijke preparaten laten nu evenwel niet toe, den werkelijken samenhang tusschen gladde spiercel en zenuweindiging vast te stellen. Daarvoor zijn scherp electief gekleurde, in dunne (10—5 μ) schijfjes gesneden neurofibrillenpreparaten, volgens de methoden van Bielschowsky of Cajal gekleurd, een noodzakelijk vereischte. Doch dergelijke kleuringen gelukken bij de gladde spiercellen over 't algemeen zeer slecht, het gelukt wel, de zenuwen en den zenuwvezelplexus tusschen de spiercellen te kleuren, doch de fijnste eindvertakkingen zijn doorgaans zoo zwak gekleurd, dat men over de verhouding van spiercel en zenuweindiging geen zekere gevolgtrekking kan maken.

Nu kreeg ik evenwel, dank zij de welwillendheid van Prof. P. Th. Kan te Leiden, het vorige jaar de beschikking over een geënucleëerd normaal menschelijk oog, dat direct na de enucleatie in neutrale formol was gefixeerd. Na behandeling volgens de methode van Bielschowsky bleek naast volkomen goede fixatie van de overige weefselelementen in het corpus ciliare een zoo voortreffelijke en scherpe kleuring van de zenuwelementen te zijn tot stand gekomen als ik nog nimmer bij glad spierweefsel heb kunnen waarnemen. Aan dit object nu werd de innervatie van den musculus ciliaris, als voorbeeld van een glad spierweefsel, onderzocht. Daartoe werden reeksen doorsneden van 4—20 μ dikte door het corpus ciliare en de iris vervaardigd, zoowel in dwarse als in tangentieele richting. Vooral de tangentieele doorsneden gaven zeer duidelijke beelden van de innervatie-verhoudingen van den musculus ciliaris, vooral na kleuring van de kernen door middel van haematoxyline en van het protoplasma door middel van eosine.

Afgezien van de sensibele innervatie van de omliggende weefsels, die hier niet nader behoeft te worden besproken, vindt men nu in den musculus ciliaris een tweeledig systeem van zenuweindigingen. In de eerste plaats een wijdmazig net- en vlechtwerk van zenuwdraden, die eigenaardig gevormde, duidelijk ingekapselde zenuweindigingen vertoonen, zooals in de figuren *a* en *b* van de hierbij gevoegde plaat bij sterke vergrooting zijn afgebeeld. Deze eindknoppen liggen in het bindweefsel tusschen de spiercelbundels en kunnen wel niet anders zijn dan de einden der gevoelszenuwen, van welke wij reeds door de onderzoekingen van Agababow weten, dat zij in groot aantal in het gebied van den ciliairspier voorkomen.

Daarnaast evenwel vindt men in de bundels van den musculus ciliaris een zeer fijnmazig net- en vlechtwerk van uiterst dunne

zenuwvezeltjes, van een op het eerste gezicht verbijsterende samengesteldheid. Eerst langzamerhand leert men zijn weg in de microscopische beelden vinden. Men ziet dan, dat in de eerste plaats gekleurd is het door AGABABOW beschreven vezelnetwerk, dat overal tusschen de spiercellen zich uitstrekt, dat de spiercellen omgeeft met fijnere en grovere mazen, en min of meer verdikte knooppunten. Op die knooppunten, die in methyleenblauw-preparaten zich als gelijkmatig blauw gekleurde verdikkingen voordoen, blijkt nu bij zeer sterke vergrooting (1600—2600 maal) het neurofibrillen-apparaat een uiterst fijne netvormige structuur te bezitten. In figuur *c* is een maas van dit netwerk zoo nauwkeurig mogelijk afgebeeld bij een vergrooting van 2100 maal. Dat is het terminale netwerk van AGABABOW. Nauwkeurig onderzoek bij zeer sterke vergrooting toont nu evenwel met volkomen zekerheid aan, dat dit netwerk *niet* het einde van het neurofibrillaire apparaat vormt. Van de draden van dit netwerk, dat dus de spiercellen omspint, tusschen de spiercellen ligt, gaan nu overal allerfijnste zenuwdraadjes uit, die slechts enkele millimicra dik zijn, doch dank zij de voortreffelijke impregnatie als fijne zwarte lijntjes duidelijk te vervolgen zijn. Eerst deze fibrillen vertoonen de ringvormige verdikkingen, de eindringen en kleine eindnetjes, die de werkelijke zenuweindigingen voorstellen, en waarvan er enkele in fig. *d—f* zijn afgebeeld. Deze eindringen (zij zijn doorgaans ringvormig) liggen nu *in* het protoplasma van de spiercellen, en de uiterst fijne vezeltjes, die dit tweede netwerk vormen, loopen door het protoplasma van de spiercellen, omspinnen de kern, loopen tusschen de myofibrillen van de spiercellen door, liggen dus intracellulair, en vormen bij verder gaande splitsing een dusdanig fijn netwerk, dat het niet meer te onderscheiden is van het protoplasmatische netwerk.

Dat dit netwerk met zijne ringvormige knooppunten en op steeltjes zittende eindringetjes werkelijk binnen in de spiercel ligt en niet er tegen aan, is in de eerste plaats duidelijk vast te stellen daar, waar, zooals bij den musculus ciliaris dikwijls voorkomt, de spiercellen los, niet tot bundels vereenigd in het bindweefsel liggen en men dus met een lengtedoorsnede door een enkele spiercel te maken heeft. Men kan in dergelijke gevallen duidelijk zien, dat de draadjes van dit tweede netwerk, evenals de daaraan voorkomende ringvormige varicositeiten en eindringetjes, werkelijk binnen in de cel liggen en dat van daar uit allerfijnste draadjes uitgaan, die zich in het protoplasmatische netwerk verliezen. Er blijft dan echter altijd nog eenige twijfel aan de juistheid van de waarneming over, ook al neemt men de sterkste vergrooting, waarover men beschikken kan, te baat.

Volkomen zeker wordt evenwel de waarneming, als men beelden

te zien krijgt, zooals zij in fig. *g* en *h* zijn afgebeeld. Daarop ziet men, hoe een eindnetje of een eindringetje de kern van de spiercel inbocht en in een kleine verdieping van de kern komt te liggen. Zulk een beeld, dat in mijne preparaten niet zelden voorkomt, kan niet anders verklaard worden dan door eene intracellulaire ligging voor de eindigingen van de zenuwen aan te nemen. In beide gevallen was (evenals trouwens in alle andere gelijksoortige beelden in de preparaten), zooals in de afbeeldingen zoo nauwkeurig mogelijk [1]) is weergegeven, het intracellulaire neurofibrillennetwerk van het eindnetje af duidelijk te vervolgen. Ook de samenhang met het buiten de cel gelegen zenuwnetwerk kon worden vastgesteld. Aan de andere zijde kan men het in verbinding zien staan met een uiterst fijn, ijl netwerk, dat zich in het protoplasma van de spiercel verloor.

Zoo vinden wij dus voor het verband tusschen de zenuweindigingen en de gladde spiercellen dezelfde verhouding als voor het verband tusschen de accessorische (autonome) zenuwvezel en de dwarsgestreepte spiervezel. In beide gevallen dringt de zenuwvezel in het protoplasma van het spierelement binnen, vormt daar in het protoplasma (sarkoplasma) hare einduitbreiding, uit ijle gesteelde netjes of eindringen bestaande, en staat met een intraprotoplasmatisch netwerk (het periterminale netwerk) in verbinding.

Anatomie. — De Heer J. Boeke doet eene mededeeling: „*Over den samenhang tusschen spiervezels en peesvezels bij de dwarsgestreepte spieren der vertebraten.*"

Terwijl men vroeger vrij algemeen aannam, dat de dwarsgestreepte spiervezel daar, waar zij met het bindweefsel van den pees verbonden was, een gesloten, volkomen door het sarcolemma omgeven, afgerond uiteinde bezat, aan welks buitenzijde de peesdraden zich vasthechtten, is in den laatsten tijd, vooral door O. Schultze [2]) en zijne leerlingen, de tegenovergestelde meening verkondigd, nl. dat daar, waar de spiervezel met de pees verbonden is, het sarcolemma niet gesloten is, maar dat daar ter plaatse de spierfibrillen, de contractiele myofibrillen ononderbroken overgaan in peesfibrillen. Er zou dan hier dus de merkwaardige verhouding bestaan, dat *in* de spiercel gevormde protoplasmatische, in een bepaalde richting sterk gedifferentieerde

[1]) Het is bijna onmogelijk, om dit netwerk in een vlakke teekening in al zijne fijnheid en grilligheid weer te geven.

[2]) O. Schultze. Ueber den direkten Zusammenhang von Muskelfibrillen und Sehnenfibrillen. Arch. f. Mikrosk. Anatomie. Bd. 79. 1912. pag. 307—331.

elementen, de myofibrillen, direct zich zouden voortzetten in collagene bindweefselfibrillen, die als zoodanig door zeer bepaalde cellen, de fibroblasten, *buiten* het eigenlijke cellichaam, worden gevormd.

Het spreekt vanzelf, dat een dergelijke opvatting niet zonder tegenspraak zou blijven, en zoo heeft dan ook de publicatie van SCHULTZE reeds een vrij omvangrijke litteratuur doen ontstaan; men zou zich eigenlijk wel tweemaal moeten bedenken voor men in een dergelijke moeilijke en (niet steeds op hoffelijke en objectieve wijze) veelomstreden vraag zich ging mengen. Ik zou daartoe ook niet zijn overgegaan, ware het niet, dat, naar mij toeschijnt, de hier volgende waarnemingen kunnen dienen, om de beide partijen dichter tot elkaar te brengen en te doen zien, dat in beide opvattingen een kern van waarheid verscholen ligt voor zoover het betreft de waarnemingen, aan de preparaten van volwassen spiervezels verricht, — al slaat ook ten slotte de balans volkomen om naar de zijde van de tegenstanders van SCHULTZE, omdat de interpretatie van zijne waarnemingen onjuist is.

Ongetwijfeld geven doorsneden van volwassen spiervezels dikwijls een beeld te zien, juist zooals dat door SCHULTZE wordt beschreven, en ik moet bekennen dat reeds sinds jaren [1]) het onderzoek van scherp electief gekleurde spier-pees-preparaten mij telkens weer deed twijfelen aan de juistheid van de oude leer van het gesloten zijn van de spiervezeleinden. Telkens weder zocht ik tevergeefs naar de grenslijn van het sarcolemma, en ik zou dan ook de verhandeling van SCHULTZE als een even heldere als bevredigende oplossing van deze vraag begroet hebben, ware het niet, dat de ontwikkelingswijze der spiervezelen mij telkens weer van het tegendeel had overtuigd.

Onmiddellijk moet ik hieraan toevoegen, dat toch ook wat de volwassen spiervezelen betreft, het onderzoek van de voortreffelijke preparaten van Mej. Dr. VAN HERWERDEN, die zij zoo welwillend was, mij in het laboratorium te demonstreeren, mij er van overtuigde, dat zij in haar polemiek tegen SCHULTZE het recht volkomen op hare zijde had. Zoowel de scherp gekleurde dunne doorsneden als de verteringspreparaten, waarbij door middel van trypsine het eene element tot oplossing was gebracht, terwijl het andere volkomen bewaard gebleven was, bewezen m. i. dat in de teekeningen en beschrijvingen van SCHULTZE en zijne leerlingen niet steeds het juiste getroffen is.

De oplossing wordt hierbij, naar mijne meening, door de ontwikkelingsgeschiedenis gegeven, hoewel ook daar lang niet altijd de

[1]) Reeds sinds 1901 bezit ik preparaten van salmoniden-embryonen, die schijnbaar met volkomen duidelijkheid den directen overgang van spierfibrillen in peesfibrillen demonstreeren.

fijnste details duidelijk genoeg zijn, om een aaneengesloten beeld van de ontwikkeling der spiervezelen in verband met hunne wijze van vasthechting aan de pees, aan het myoseptum, te kunnen geven. Voortreffelijk materiaal levert ons in dit opzicht de ontwikkeling van de rompspieren, de rompmyomeren, bij de beenvisschen en onder deze vooral bij de *muraenoiden*, vooral als men ter zijner beschikking heeft een groote reeks van seriën van dunne lengtedoorsneden, door middel van ijzerhaematoxyline en eosine gekleurd. Aan de hand van een dergelijk materiaal, uit de collectie van het anatomisch laboratorium te Leiden, wil ik hier die ontwikkelingsgeschiedenis in 't kort beschrijven.

De algemeene ontwikkeling der rompmyotomen, de verandering van hun vorm, de differentiatie der spiercellen, de vorming der myofibrillen daarin, is reeds uitvoerig in de dissertatie van A. SUNIER[1]) beschreven en door een groot aantal afbeeldingen toegelicht. Ik kan die dus als bekend veronderstellen, en beginnen met het stadium van ontwikkeling, waarin de platte, door de geheele lengte van het rompmyotoom doorloopende spierplaatjes reeds zijn gevormd, en waarop de eerste aanduidingen der latere myofibrillen reeds zichtbaar worden.

Elk spierelement vertoont zich dan als een plat, kernrijk, door een dun vliesje aan alle zijden scherp begrensd plaatje; in hetzelfde myotoom staan deze plaatjes op een rij uiterst regelmatig naast elkaar, zoodat zij allen reiken van het voorste craniale einde van het myotoom, tot aan het achterste caudale einde. Aan die beide einden grenzen dus de smalle eindvlakken der spierplaatjes aan de gelijkwaardige eindvlakken der spierplaatjes van het voorafgaande of het daarop volgende myotoom.

Als men nu die grensvlakken in dunne sagittale doorsneden door de embryonen, waarin dus de spierelementen in de lengterichting, en loodrecht op het platte vlak van het plaatje getroffen zijn, nauwkeurig onderzoekt, krijgt men altijd hetzelfde beeld te zien. Men ziet de nog protoplasmatische, en, waar zij in deze richting doorgesneden zijn, palissadenvormige spierplaatjes door regelmatige, evenwijdig aan elkaar loopende grenslijnen van elkaar gescheiden, en aan de grens van het myotoom buigen deze grenslijnen met een verrassend regelmatige gebogen lijn om. Zoo staan dus alle spiervakjes met rondloopende gebogen grondvlakken naast en tegenover elkaar.

---

[1]) A. L. J. SUNIER. Les premiers stades de la différentiation interne du myotome et la formation des éléments sclérotomatiques chez les acraniens, les sélaciens, et les téléostéens Groningen. Brill, Leiden 1911. Ook in het Tijdschrift der Ned. Dierk. Vereeniging verschenen.

Daarbij zijn zij zoo gerangschikt, dat de spiervakjes van de aan elkaar grenzende myotomen alterneeren, zoodat zij de minst mogelijke ruimte tusschen elkaar openlaten. In die ruimte ontwikkelt zich het myoseptum; in dit stadium van ontwikkeling is dit myoseptum reeds te zien als een uiterst dunne laag van eene geleiachtige homogene massa (*geen* schrompelingsprodukt) die juist de ruimte tusschen de naar elkaar toegekeerde einden van de spiervakjes van de aan elkaar grenzende myotomen opvult.

Ook gedurende de verdere perioden van ontwikkeling van de myotomen blijft deze homogene grenslaag bestaan. Eerst aan het einde van de eerste larvale periode, als de voorlarve tot leptocephalus gaat uitgroeien, vormen zich de peesfibrillen in dit homogene weefsel.

In de spierplaatjes ontwikkelen zich nu de myofibrillen, de contractiele elementen. Op het verband tusschen mitochondriën en myofibrillen wil ik hier niet nader ingaan, en slechts aanstippen, dat wij de eerste duidelijke sporen van vezelige differentiatie in het protoplasma van de spierplaatjes zien verschijnen dicht bij het einde der spierplaatjes. En hierbij is dan al dadelijk een eigenaardig verschijnsel te constateeren, dat ten slotte het geheele probleem beheerscht, nl. dat die eerste sporen van de myofibrillen zich in de naar elkaar toegekeerde zijden van de spierplaatjes der aan elkaar grenzende myomeren op overeenstemmende plaatsen vertoonen, zoodat zij in de beide myotomen vlak tegenover elkaar komen te liggen.

In de latere, hierop volgende, perioden der ontwikkeling zien wij nu de myofibrillen, de contractiele draden, zich als lange rechte draden van het eene einde van het spierplaatje of spiervakje, naar het andere einde uitstrekken, in twee platte bundels, die een smal vak in het midden van het spierplaatje openlaten, waarin de kernen in het protoplasma ingebed liggen. Door lengtesplitsing van de eerst gevormde myofibrillen ontstaan nieuwe systemen [1]), zoodat tenslotte bijna de geheele beschikbare ruimte, afgezien van het middenvak, waarin de kernen liggen, door myofibrillen is ingenomen. Daardoor worden de naar elkaar toegekeerde einden van de spierplaatjes breeder, platter, doch zij behouden volkomen hun regelmatige omtrekken. Onderzoeken wij nu, steeds op sagittale of frontale lengtedoorsneden, deze naar elkaar toegekeerde einden van de spierplaatjes, dan zijn twee feiten te constateeren. In de eerste plaats blijft de omtrek van het spierplaatje, al wordt het einde ook eenigszins afgeplat, altijd even scherp begrensd. De fijne regelmatige begrenzingslijn van het spierplaatje (wij kunnen hier reeds van een sarcolemma

---

[1]) Men zie hiervoor de talrijke goede afbeeldingen uit de bovengenoemde verhandeling van A. SUNIER.

spreken) is steeds met volkomen zekerheid langs de geheele onderzijde te vervolgen.

In de tweede plaats staan, ook bij sterke vermeerdering van het aantal myofibrillen in de spierplaatjes, de einden dezer myofibrillen in de spierplaatjes der aan elkaar grenzende myomeren steeds vlak tegenover elkaar, zij liggen met, ik zou haast zeggen wiskunstige zuiverheid, in elkaars verlengde.

Terwijl nu de myofibrillen in de spierplaatjes, zooals ik boven beschreef, zich in twee platte plaatvormige bundels aan weerszijden van het de kernen bevattende middenvak rangschikken, hechten zij zich daar, waar zij het afgeronde einde der spierplaatjes bereiken, in regelmatige verspreiding over dat geheele eindvlak aan het sarcolemma vast. En juist bij de ombuiging van de myofibrillen, noodig om dit te bereiken, ziet men met hoe groote zorgvuldigheid er blijkbaar door de natuur naar gestreefd wordt, dat de myofibrillen van de tegenover elkaar geplaatste spierplaatjes zoo zuiver mogelijk met hunne uiteinden tegenover elkaar, in elkaars verlengde komen te liggen. Het is dan ook gemakkelijk in te zien, dat juist hierdoor, en hierdoor alleen, een goed functioneeren van de contractiele elementen en goede verdeeling en aangrijping van de trekkende krachten in de aan elkaar grenzende myotomen tot stand komt.

Histogenetisch zou ik het, zonder mij te veel op het mij vreemde gebied der physische theorieën te wagen, zoo willen verklaren, dat wij moeten aannemen, dat door het sarcolemma en de dunne (slechts ternauwernood 1 μ dikke) tusschenlaag heen het protoplasma der beide spierplaatjes op elkaar inwerkt, zoodat in de beide tegenover elkaar staande protoplasma-uiteinden de differentiatie tot myofibrillen zich juist op overeenstemmende plaatsen vertoont, en zoodoende de myofibrillen juist in elkaars verlengde komen te liggen. Doch waarin die werking bestaat, kan hier niet nader worden aangegeven.

Zoo loopen dus de myofibrillen tot aan het sarcolemma door, en liggen zij bij de aan elkaar grenzende myotomen in elkaars verlengde.

In de hierop volgende ontwikkelingsperiode groeit de larve sterk in de lengte, en daarmede worden dus ook de spierplaatjes langer. De lengtegroei van de myofibrillen heeft daarbij nu slechts op twee punten, vlak bij de einden gelegen, plaats. De lengtegroei nl. kan niet plaats grijpen in het dwarsgestreepte gedeelte van de myofibrillen. De breedte der dwarse streeping blijft steeds van dezelfde orde. Wij zien nu, dat de dwarse streeping van de myofibrillen bij de iets oudere larven ophoudt op eenigen afstand van het einde, waar de myofibrille zich aan het sarcolemma vasthecht, en daar ter plaatse vormt zich een verdikt, samenhangend gedeelte van de myofibrillen,

waarin wij den lengtegroei moeten localiseeren. Het uiteinde van de myofibrillen, distaal van deze groeizone, mist de dwarse streeping, mist daarbij vermoedelijk zijn contractiliteit; het kleurt zich eenigszins anders dan het verdere dwarsgestreepte gedeelte van de myofibrillen, heeft dus waarschijnlijk een iets andere chemische samenstelling, en is dus te beschouwen als een intracellulair stukje pees. Dit intracellulaire stukje is dus ontstaan als differentiatie van het einde van een myofibrille, en is daarmede dus in continueele verbinding. Het ligt volkomen binnen het sarcolemma, en hecht zich daaraan vast. Deze verhouding is nu ook in een aantal afbeeldingen van de verhandeling van SCHULTZE duidelijk zichtbaar. Volgens de hier geschetste ontwikkeling kan men evenwel daaruit niet de gevolgtrekkingen afleiden, die door hem uit zijne preparaten werden getrokken.

Nu begint de tweede phase in de ontwikkeling van de spiervezelen, de vorming van de tusschenpezen.

Men ziet de aanvankelijk homogene tusschenschotten tusschen de myomeren, de myosepten, dikker, breeder worden. Men ziet er een fibrillaire streping in ontstaan, m.a.w. er ontwikkelen zich peesfibrillen. En nu herhaalt zich volkomen hetzelfde verschijnsel, dat boven beschreven werd. Ook deze fibrillen, de latere collagene fibrillen van het peesweefsel, ontwikkelen zich weder in volkomen aansluiting aan de einden der myofibrillen. Juist daar, waar eene myofibrille zich aan de binnenzijde van het, nog steeds in onverminderde duidelijkheid zichtbare, sarcolemma vasthecht, vormt zich aan de buitenzijde van het sarcolemma een peesfibrille. En waar men nu de vorming dezer peesfibrillen nagaat, hetzij in het regelmatig gevormde myoseptum tusschen de rompmyomeren, hetzij daar waar, zooals bij de spierdifferentiatie aan de kopzijde van het dier, de spierelementen minder regelmatig gerangschikt blijven, altijd ziet men hetzelfde, vorming van de peesfibrillen in volkomen aansluiting aan de rangschikking der myofibrillen, doch buiten het sarcolemma.

Zoo ontstaat dus het volgende beeld: *in* de spiervezel de dwarsgestreepte myofibrille, die vóór dat zij het sarcolemma bereikt, hare dwarse streeping verliest, een homogeen karakter verkrijgt, en gaat gelijken op een peesfibrille. Dan de dunne lijn van het sarcolemma, waaraan zich aan de binnenzijde dit eindstuk van de myofibrille vasthecht. Aan de *buitenzijde* van het sarcolemma, wiskunstig nauwkeurig in het verlengde van de myofibrille, de eigenlijke collagene peesfibrille. Eene continuiteit dus, maar niet in den zin van SCHULTZE.

Doch het is best te begrijpen, dat als de myofibrillen in steeds grooter wordend aantal de spiervezel opvullen, het langzamerhand uiterst moeilijk zal worden, het dunne dwarslijntje van het sarco-

lemma tusschen deze fibrillenbundels te vervolgen. En dan zal men juist de beelden verkrijgen, zooals SCHULTZE ze teekent, en zooals ik ze uit tal van preparaten ken, in welken daar waar zich geen myofibrillen bevinden, de grenslijn van het sarcolemma volkomen duidelijk is, doch daar, waar de dichte bundels van myofibrillen zich in de spiervezel bevinden, het dunne grenslijntje tusschen deze bundels en de zich volkomen in het verlengde daarvan bevindende peesfibrillen niet meer te zien is. Dan krijgt men de continuiteit, die in de preparaten en teekeningen van SCHULTZE zoo duidelijk is en zoo overtuigend schijnt. Ik meen echter te hebben aangetoond, dat men hier slechts met een *schijnbare* continuiteit te doen heeft.

De waarneming van SCHULTZE is juist, zijne interpretatie daarvan is niet juist, en de gevolgtrekkingen van Dr. VAN HERWERDEN, uit hare trypsine-preparaten getrokken, en door SCHULTZE voor foutief verklaard, zijn, in het licht van de hier geschetste ontwikkelingsgeschiedenis beschouwd, volkomen juist en ten volle te beamen. Een directe continuiteit in den zin van SCHULTZE bestaat tusschen spier- en peesfibrillen niet.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN doet eene mededeeling over: *„De vervangbaarheid van substituenten in benzolderivaten"*.

In nauw verband met het vraagstuk der invoering van substituenten in aromatische verbindingen staat een ander: dat der vervangbaarheid van reeds aanwezige substituenten; want de invoering is toch eigenlijk ook eene vervanging, n.l. van waterstof. Het kwam mij daarom gewenscht voor om, in aansluiting aan mijne onderzoekingen over de invoering van substituenten, ook de studie der vervangbaarheid ter hand te nemen.

Eenige algemeenheden hierover zijn in ieder leer- of handboek der organische chemie te vinden. Men weet, dat de substituent in monogesubstitueerde benzolderivaten zeer moeielijk vervangbaar is; dat het in de digesubstitueerde derivaten de combinaties van halogeen en de nitrogroep zijn, waarin halogeen vervangbaar is als de groepen o- of p- ten opzichte van elkander staan; dat in verbindingen C_6H_3ABC ook vervangbaarheid optreedt, indien de substituenten uit halogeen, nitro, carboxyl, cyaan, of de sulfogroep bestaan (met dien verstande evenwel dat niet $A = B = C$ is, behoudens in zeer enkele gevallen); eindelijk, dat ook bij de hooger gesubstitueerde benzolderivaten zich gevallen van vervangbaarheid voordoen. Als inwerkende stoffen zijn bijna uitsluitend alcoholaten, ammonia en aminen aangewend. Ten

59

einde een nader inzicht in dit vraagstuk te verkrijgen, konden de verbindingen C_6H_5X buiten beschouwing blijven; daarentegen diende de literatuur omtrent de verbindingen C_6H_4AB en C_6H_3ABC nader bestudeerd te worden.

Statistisch leverde dit de volgende resultaten op: Indien men verbindingen C_6H_4AB en C_6H_3ABC beschouwt, in welke ook A, B en C aan elkander gelijk kunnen zijn, en men voor deze substituenten de volgende 14 neemt: F, Cl, Br, J, NO_2, SO_3H, Alkyl (Aryl), CO_2H, NH_2 (amine), OH (O Alk), CN, NO, CHO, COR, dan zijn er van combinaties met herhalingen van C_6H_4AB: $\frac{n(n+1)}{1.2} = \frac{14 \times 15}{2} = 105$ mogelijk, die ieder nog in drie isomeren kunnen voorkomen; dus 315 gevallen.

Combinaties $C_6H_3A_3$ zijn er 14 mogelijk; van elk 3 isomeren, maakt 42 gevallen.

Combinaties $C_6H_3A_2B$: $n(n-1) = 14 \times 13 = 182$ mogelijk; ieder kan in 6 isomeren voorkomen, hetgeen dus 1092 gevallen uitmaakt.

Combinaties C_6H_3ABC: $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3} = \frac{14 \times 13 \times 12}{6} = 364$; van ieder 10 isomeren. dus 3640 gevallen.

In totaal maakt dit dus voor alle verbindingen C_6H_3ABC, met herhalingen: $42 + 1092 + 3640 = 4774$ gevallen. [1])

Gaan wij thans na, hoeveel van deze theoretisch mogelijke isomeren op de vervangbaarheid hunner substituenten onderzocht zijn, dan verkrijgt men het volgend beeld:

Van de 315 mogelijke isomeren C_6H_4 AB (incl. A = B) zijn er 130 op vervangbaarheid onderzocht, die in 214 verhandelingen wordt beschreven.

Voor de 4774 mogelijke isomeren C_6H_4ABC (incl. A_2B en A_3) zijn deze getallen: van 232 verbindingen is de vervangbaarheid beschreven in 360 verhandelingen.

Hieruit blijkt, dat slechts een zeer klein gedeelte der mogelijke verbindingen C_6H_4AB en C_6H_3ABC op vervangbaarheid hunner substituenten is onderzocht; het bedraagt slechts ruim 7 %.

Het is dus nauwelijks te verwachten, dat hieruit algemeene conclusies zouden te trekken zijn, zelfs als alle beschreven gevallen van vervangbaarheid voor het hier beoogde doel bruikbaar waren. Maar dit is geenszins het geval. Na zorgvuldige studie der bovengenoemde $214 + 360 = 574$ verhandelingen komt men zelfs tot het teleurstellende

[1]) Ons medelid Hk de Vries was zoo vriendelijk, mij de hier gebezigde formules aan de hand te doen.

resultaat, dat dit groote materiaal voor eene nadere studie der vervangbaarheid nagenoeg waardeloos is. Want bij zulk eene nadere studie zal men niet alleen willen weten in welke combinaties vervangbaarheid kan optreden, maar ook hoe die onder dezelfde omstandigheden optreedt. Want eerst door dit laatste is het mogelijk, de vervangbaarheid der verschillende groepen onderling te vergelijken en kan door het onderzoek een dieper inzicht in dit vraagstuk worden verkregen. En juist in dit opzicht laat het voorhanden materiaal ons bijna geheel in den steek.

De reden hiervan ligt voor de hand. De tot nu toe verrichte onderzoekingen over vervangbaarheid zijn bijna altijd met een geheel ander doel gedaan, dan om dit vraagstuk systematisch te bestudeeren. Vandaar, dat bijna zoo goed als nooit onder vergelijkbare omstandigheden is gewerkt. Het eenige resultaat, dat tot nog toe werd verkregen, is dus dat men in een betrekkelijk beperkt aantal gevallen weet, dat vervangbaarheid mogelijk is. Hieruit laat zich met groote waarschijnlijkheid voor een aantal verdere gevallen de mogelijkheid van vervanging voorspellen. Weet men b.v. dat in chloornitrobenzolen met één of meerdere chlooratomen of nitrogroepen het chloor bewegelijk is, dan is als zeer waarschijnlijk te beschouwen, dat dit ook bij de andere halogeennitrobenzolen van dezelfde structuur het geval zal zijn.

Het eerste, wat nu hier te doen is, moet een oriënteerend onderzoek zijn, welke combinaties van substituenten tot bewegelijkheid van een of meer hunner aanleiding geeft, als zij onder volkomen dezelfde omstandigheden daarop worden onderzocht. Er kan natuurlijk geen denken aan zijn, om alle 5089 verbindingen C_6H_4AB en C_6H_3ABC, van welke er 4727 nog nooit op eenige wijze op vervangbaarheid zijn onderzocht, en waaronder er stellig nog zeer velen onbekend zijn, in zulk een oriënteerend onderzoek op te nemen. Er moet eene keuze worden gedaan. Het leek mij wenschelijk, om te beginnen met eene peiling van de ingewikkeldheid van dit probleem, door 1° aan een volledig stel isomeren de snelheid der omzetting te meten; 2° dit voor twee verschillende daarop inwerkende stoffen te doen; 3° dit bij verschillende temperaturen te verrichten. Daardoor toch zou in de eerste plaats de invloed van den stand der substituenten blijken. In de tweede plaats zoude blijken, of er evenredigheid tusschen de constanten bestaat, als men met verschillende agentiën werkt en in de derde plaats of die evenredigheid ook bij verschillende temperaturen blijft bestaan. Ware dit een en ander zoo, dan zoude dit eene aanzienlijke vereenvoudiging van het onderzoek

teweeg brengen. Dan toch zoude men slechts bij ééne goed gekozen temperatuur en met één dito agens behoeven te werken om in het algemeen vergelijkbare snelheidsconstanten te verkrijgen.

Het hieronder in het kort beschreven onderzoek van Dr. de Mooij heeft echter geleerd, dat genoemde evenredigheid in het algemeen noch voor de temperatuur noch voor verschil van agens bestaat. Hierdoor is aangetoond, dat het vervangbaarheidsprobleem eene zoo groote gecompliceerdheid bezit, dat een nauwkeurig inzicht daarin nog in het verre verschiet ligt.

Als objecten voor het onderzoek van den heer de Mooij werden de zes isomere nitrodichloorbenzolen gekozen. Deze zijn allen betrekkelijk gemakkelijk in geheel zuiveren toestand te bereiden; enkel voor het isomeer (benzolring met Cl, Cl, NO_2) moest eene gemakkelijkere bereidingswijze worden gezocht, die ook werd gevonden.

Hij bracht deze zes isomeren in aanraking met absoluut-methylalcoholische oplossingen van natrium-methylaat en van diaethylamine, zonderde alle omzettingsproducten af en bepaalde de snelheidsconstanten bij drie verschillende temperaturen. Het symmetrische isomeer gaf met methylaat een gecompliceerd reactieproduct, vermoedelijk uit azoxyverbindingen bestaande; diaethylamine werkte er bij verhitting op 110° gedurende 7 dagen niet op in, zoodat met dit isomeer geene snelheidsmetingen verricht konden worden.

Ook werden eenerzijds de 3 chloornitrobenzolen $C_6H_4ClNO_2$, anderzijds de 3 dichloorbenzolen op gelijke wijze in behandeling genomen, waarbij echter bleek, dat laatstgenoemden zelfs bij 180° niet met diaethylamine reageerden. Wel was dit het geval met $NaOCH_3$. Deze digesubstitueerde producten werden onderzocht om uit te maken of uit de snelheidsconstanten hunner omzettingen die der verbindingen $C_6H_2Cl_2NO_2$ zou kunnen worden afgeleid. Ook dit bleek niet zoo te zijn.

Van de resultaten, door den heer De Mooy verkregen, zij hier verder nog het volgende medegedeeld. In al de onderzochte gevallen werd enkel chloor vervangen, niet de nitrogroep.

1. *Chloornitrobenzolen.* Van deze werd de reactiesnelheid met Na-methylaat en met diaethylamine gemeten, beide in absoluut methylalcoholische oplossing. Terwijl met eerstgenoemde verbinding de snelheidsconstante voor de p-verbinding grooter dan voor de o-verbinding werd gevonden, was dit bij diaethylamine juist omgekeerd. De reactie met diaethylamine verloopt hier, zoowel als in alle andere gevallen, veel langzamer dan met methylaat (zie tabel III).

2. *Dichloorbenzolen.* Deze werden met Na-methylaat op 175—176° verhit, waarbij één Cl-atoom door OH werd vervangen, daar de oplossing niet volkomen watervrij was. Voor de constanten (tijd in uren) werd gevonden, als 1 mol. dichloorbenzol met 5 mol. methylaat in reactie werd gebracht:

TABEL I.

$C_6H_4Cl_2$	K	Verhouding
ortho	0.0382	3.35
meta	0.0506	4.44
para	0.0114	1

waaruit dus het zeer merkwaardige resultaat blijkt, dat de *m*-verbinding het snelst wordt omgezet, een feit, dat volkomen onverwacht was.

3. *Nitrodichloorbenzolen.* Het best geslaagd zijn hier de metingen met Na-methylaat, daar hierbij de waarden van K bij verschillende reactietijden goed constant werden bevonden. Bij de metingen met diaethylamine was dit slechts bij de isomeren 1,2,4 en 1,2,5 (NO_2 op 1) het geval; bij de overigen daalde de waarde van K met voortschrijdenden tijd. Interessant was vooral het gedrag der isomeren 1,2,4 en 1,2,6. In de eerste verbinding bleken reeds bij 85° beide chlooratomen bij inwerking van $NaOCH_3$ bewegelijk te zijn, waarbij echter, in tegenstelling der monochloornitrobenzolen, eerst het Cl-atoom op 2 wordt vervangen. Dit had tengevolge, dat bij deze temperatuur de constante een gang vertoonde, en wel grooter werd met voortschrijdenden tijd. Bij 25° en 50° echter was de reactie met het p-Cl-atoom, ten opzichte van die van het o-Cl-atoom, zoo verlangzaamd, dat nu voor K zeer goed overeenstemmende waarden werden gevonden. Met diaethylamine was enkel het o-Cl-atoom bewegelijk.

In het isomeer 1,2,6 staan de beide Cl-atomen op o-plaatsen ten opzichte van de nitrogroep. Desalniettemin was er bij 85° slechts één Cl-atoom in reactie te brengen, met $NaOCH_3$; en bij 150° evenzoo met diaethylamine.

Onderstaande tabel II geeft een overzicht van de gemeten snelheidsconstanten met Na-methylaat. De vet gedrukte cijfers geven het Cl-atoom aan, dat vervangen wordt. NO_2 op 1. Tijd in uren. Op 1 mol. nitrodichloorbenzol werd één mol. methylaat aangewend. Het eerste was in ca. gasconcentratie. Men ziet hieruit, dat de stand der groepen ten opzichte van elkander een zeer grooten invloed op de snelheid der reactie uitoefent. Stelt men de reactiesnelheid van

TABEL II.

Isomeer	25°	50°	85°	110°
1, 2, 3	—	—	1.74	14.3
1, 2, 4	0.030	0.628	19.41	—
1, 2, 5	0.0063	0.121	3.93	33.0
1, 2, 6	—	—	0.135	1.34
1, 3, 4	0.033	0.601	17.42	—
1, 2	—	—	0.369	3.09
1, 4	—	—	1.39	11.45

1,2,4 bij 85° = 100, dan is die van 1,2,6 slechts 0.7. Ook bij het andere vicinale isomeer is de reactieconstante zeer klein, n.l. slechts 8.9 voor 1, 2, 4 = 100.

Vergelijkt men de reactieconstante van o-chloornitrobenzol met die der nitrodichloorbenzolen, waarin ook één der Cl-atomen op de o-plaats ten opzichte van NO_2 staat, dan blijkt de invoering van een tweede chlooratoom die constante aanzienlijk te vergrooten, behalve in het geval, dat het tweede Cl-atoom de plaats 6 inneemt. Evenzoo is de reactieconstante van 1,3,4 aanzienlijk grooter dan van 1,4.

De reactiecontanten met diaethylamine werden bepaald met de verhouding van 1 mol nitrodichloorbenzol tot 2 en tot 10 mol diaethylamine, die niet geheel dezelfde waarden voor die constanten opleverden. In tabel II zijn de gevonden waarden vereenigd. De tijd is wederom in uren genomen. $NO_2 = 1$.

TABEL III.

Isomeer	85°		110°	
	1 : 2	1 : 10	1 : 2	1 : 10
1, 2, 3	0.0023	0.0016	0.0094	0.0073
1, 2, 4	0.025	0.027	0.12	0.095
1, 2, 5	0.0068	0.0067	0.032	0.023
1, 2, 6	—	0.00024	—	0.0011
1, 3, 4	0.0052	0.0044	0.020	0.017
1, 2	—	0.0014	—	0.0053
1, 4	—	0.00065	—	0.0024

Het beeld, dat deze tabel geeft, is in hoofdzaak hetzelfde als dat van tabel II. Ook hier zijn de reactieconstanten der beide vicinale isomeren aanzienlijk kleiner dan die der overige nitrodichloorbenzolen en is ook die voor het isomeer 1,2,6 de kleinste. Het isomeer 1,2,4 heeft hier ook de grootste reactieconstante, maar daarop volgt thans niet meer die van 1, 3, 4 zooals bij de methylaatreactie; vermoedelijk staat dit er mede in verband, dat de reactieconstante voor 1,4 met diaethylamine kleiner is dan die voor 1,2, terwijl dit bij methylaat juist omgekeerd is. Dat er echter ook in de andere gevallen, die parallel gaan, geen sprake van evenredigheid tusschen de reactieconstanten met methylaat en diaethylamine kan zijn, is uit tabel IV terstond te zien.

TABEL IV.

Isomeer	$K_{NaOCH_3} : K_{amine}$	
	$T = 85°$	$T = 110°$
1, 2, 3	892	1744
1, 2, 4	747	—
1, 2, 5	582	1200
1, 2,. 6	563	1218
1, 3, 4	3629	—
1, 2	264	583
1, 4	2138	4771

Niet alleen zijn de getallen in een zelfde kolom zeer uiteenloopend, maar ook de overeenkomstige getallen der twee kolommen verschillen zeer veel; die bij 110° zijn alle ca. tweemaal grooter dan die bij 85°, hetgeen aanduidt, dat de reactiesnelheid voor methylaat veel sneller met de temperatuur klimt dan voor diaethylamine.

Van den invloed der temperatuur op de reactieconstante geeft tabel V de cijfers. Terwijl de verhoudingscijfers voor methylaat eenerzijds, voor diaethylamine anderzijds vrij goed overeenstemmen, is dit geenszins het geval voor de twee agentiën onderling.

Resumeerende komt men tot de volgende conclusies:

1°. Het aantal gevallen van vervangbaarheid van substituenten in verbindingen C_6H_4AB en C_6H_3ABC, dat men in de literatuur vermeld vindt, is gering in vergelijking met het aantal mogelijke gevallen.

2°. De gegevens der literatuur zijn voor een systematisch onderzoek der vervangbaarheid van weinig waarde, daar zij zelden onder vergelijkbare omstandigheden zijn verkregen.

TABEL V. Na-methylaat.

Isomeer	$K_{25} : K_{50} : K_{85} : K_{110}$	$K_{85} : K_{110}$	Diaethylamine (1 : 10) $K_{85} : K_{110}$
1, 2, 3	—	1 : 8.2	1 : 4.4
1, 2, 4	1 : 20.9 : 647	—	1 : 3.5
1, 2, 5	1 : 19.2 : 624 : 5238	1 : 8.4	1 : 3.4
1, 2, 6	—	1 : 10	1 : 4.6
1, 3, 4	1 : 18.2 : 528	—	1 : 3.9
1, 2	—	1 : 8.4	1 : 3.8
1, 4	—	1 : 8.2	1 : 3.7

3°. Uit de studie der vervangbaarheid van chloor in de 3 chloornitrobenzolen en de 6 nitrodichloorbenzolen door OCH_3 en $N(C_2H_5)_2$ is gebleken:

a. dat de vervangbaarheid van het halogeen sterk van den stand der substituenten afhangt;

b. dat zij afhankelijk is van het inwerkende agens;

c. dat de invloed van de temperatuur op de grootte der snelheidsconstanten bij beide reacties verschillend is, hoewel vrij gelijk voor de verschillende isomeren in iedere reactie.

Een uitvoeriger mededeeling over het bovenstaande zal in het Recueil verschijnen.

Amsterdam, December 1914. *Org. Chem. Lab. der Univ.*

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen doet, mede namens den Heer G. de Bruin, een mededeeling over: *„De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van Allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek III.”*

De specifieke warmte der Metalen 2.

1. In de eerste mededeeling onder bovenstaanden titel [1]) werd er op gewezen, dat alle physische en mechanische konstanten, die men tot dusverre voor de „zuivere” metalen (in vasten toestand) heeft bepaald, toevallige waarden zijn, daar zij betrekking hebben op de ongedefinieerde metastabiele systemen, die zich vormen, wanneer de metalen uit den gesmolten in den vasten toestand overgaan. Alle physische en mechanische konstanten der metalen, die men tot

[1]) Verslagen **22**, 631 (1913).

dusverre kent, zijn m. a. w. funkties der thermische voorgeschiedenis van het onderzochte materiaal.

Gelijk in de tweede mededeeling [1]), die zich met de specifieke warmte der metalen bezig hield, werd uiteengezet, wordt dit resultaat bevestigd door de proeven van LE VERRIER, die reeds in het jaar 1892 heeft vastgesteld, dat deze „konstante" inderdaad een funktie is van de thermische voorgeschiedenis van het materiaal, dat voor de bepalingen heeft dienst gedaan.

2. Ofschoon LE VERRIER's resultaten in de tabellenwerken van physisch-chemische konstanten zijn overgegaan, hebben zij blijkbaar weinig de aandacht getrokken. In de gevallen, waarin zulks wèl het geval is geweest, heeft men ze, naar het schijnt, als minder juist beschouwd. Zoo b.v. SCHÜBEL [2]), die zich in een onlangs gepubliceerde mededeeling over de warmtekapaciteit van metalen en metaalverbindingen aldus uitlaat:

„Nicht mit aufgenommen sind die Beobachtungen von LE VERRIER, Al, Cu, Ag, Zn; LE VERRIER findet Unstetigkeiten in seinen Kurven der mittleren spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur, welche nicht wieder beobachtet wurden, so dass die von ihm gefundenen Werte für die mittlere spezifische Wärme höchst unwahrscheinlich geworden sind."

3. Hierbij dient echter te worden opgemerkt, dat andere waarnemers de resultaten van LE VERRIER alleen dàn zouden hebben kunnen terugvinden, indien ze de door hen onderzochte metaalstukken na een *veranderlijke* thermische voorgeschiedenis hadden bestudeerd, hetgeen niet is geschied. Tot welke geheel verkeerde konklusies dit kan leiden, zal aanstonds blijken. Wij zullen dan tevens zien, dat tot voor korten tijd LE VERRIER de eenige is geweest, die aan de hier optredende verschijnsels de noodige aandacht heeft geschonken.

4. Het feit, dat verschillende waarnemers voor een bepaald (zuiver) metaal vaak zeer uiteenloopende waarden der spec. warmte bij bepaalde temperatuur hebben gevonden, moet dan ook voor een deel daaraan worden toegeschreven, dat de thermische voorgeschiedenis van het materiaal buiten beschouwing werd gelaten.

Zoo heeft, om uit het enorme materiaal, dat de litteratuur biedt

---

[1]) Verslagen **23**, 199 (1914).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 81 (1914).

slechts een enkel voorbeeld te noemen, L. LORENZ [1]) voor de spec. warmte van bismuth bij 18° C. 0,0303 gevonden, terwijl W. JAEGER en DIESSELHORST [2]) bij die temperatuur de waarde 0,0292 geven, een verschil van 3%. Maar ook verschillen van 13% treft men aan, gelijk de bovengenoemde verhandeling van SCHÜBEL doet zien.

5. Dat deze feiten in den laatsten tijd ook de aandacht der physici hebben getrokken, blijkt uit de verhandeling van E. H. GRIFFITHS en EZER GRIFFITHS [3]), die opmerken: „a further possible source of uncertainty is the effect of sudden chilling of a metal when rapidly cooled from a high temperature"; zij geven daarbij echter de redenen niet op, die hen tot die uitspraak hebben geleid.

Daar het onderzoek van deze auteurs (The capacity for heat of metals at different temperatures), zoomede dat van EZER GRIFFITHS [4]) (The variation with temperature of the specific Heat of Sodium in the Solid and Liquid State) in de volgende beschouwingen een belangrijke rol speelt, moeten wij er langer bij blijven stilstaan.

Met behulp van den door hen gekonstrueerden elektrischen kalorimeter hebben zij de *ware* spec. warmte van verschillende metalen (koper, zilver, zink, tin, lood, aluminium en kadmium)[5]) bij verschillende temperaturen tusschen nul en 100° bepaald. Daar de verwarming, die de metaalblokken tijdens de proeven ondergingen, slechts 1°.4 bedroegen, werd hun thermische voorgeschiedenis door de proef zelf niet veranderd. Dit is natuurlijk van het grootste gewicht: werkt men volgens de tot dusverre gebruikelijke methoden, (mengingsmethode, ijskalorimeter) dan moeten de te onderzoeken metalen op hooge temperaturen worden verwarmd, waarbij hunne thermische voorgeschiedenis niet-kontroleerbare veranderingen kan ondergaan.

6. De onderzochte metalen voldeden allen aan de strengste eischen, wat hun zuiverheid betrof.

Het gelukte den Heeren GRIFFITHS op de beschreven wijze voor een *bepaald* stuk metaal bij bepaalde temperatuur volkomen *reproduceerbare* waarden vast te stellen bij overigens zeer uiteenloopende omstandigheden der proef.

Zoo werd b.v. voor een bepaald stuk koper, welks thermische voorgeschiedenis echter geheel ongedefinieerd was, bij 0° C. gevonden:

---

1) Wied. Ann. **13**, 437 (1881).

2) Abhandl. der Physik. Techn. Reichsanstalt **3**, 269 (1900).

3) Phil. Trans. Roy. Soc. London **213** (A), 119 (1914).

4) Proc. Roy. Soc. London **89**, (A) 561 (1914).

5) Benevens ijzer.

gemiddelde van 5 onafhankelijke bepalingen 0.09094 (waarschijnl. waarn. fout der groep 0.01 %);
gemiddelde van 5 onafhankelijke bepalingen 0.09079 (waarschijnl. waarn. fout der groep 0.03 %);
gemiddelde van 4 onafhankelijke bepalingen 0.09098 (waarschijnl. waarn. fout der groep 0.05 %);
gemiddelde van 4 onafhankelijke bepalingen 0.09088 (waarschijnl. waarn. fout der groep 0.08 %).

7. Alle metalen, die de schrijvers hebben onderzocht, werden in den vorm van *gegoten* cylinders gebruikt. Blijkbaar meenen zij, dat hierdoor de toestand van het materiaal geheel is gedefinieerd. Zulks moet te meer verwondering baren, daar zij in den aanhef van hun verhandeling zelf op de rol wijzen, die de thermische voorgeschiedenis kan spelen. Wij zullen zoo aanstonds bij de bespreking van het natrium zien, dat de hier boven bedoelde stukken metaal, door de schrijvers onderzocht, scherp gedefinieerd materiaal *niet* vormen: de waarden, die zij voor de spec. warmte hunner cylinders hebben gevonden, moeten dus ook als *toevallige* worden beschouwd. Dit is te meer te betreuren, daar hun onderzoekingen overigens naar alle richtingen met de hoogste nauwkeurigheid zijn uitgevoerd.

8. Wij richten ons thans tot de verhandeling, die de proeven met het natrium beschrijft.

De groote beteekenis van dit onderzoek voor de vraag, die ons bezighoudt, kan door de volgende vier punten worden gekenschetst:

a. De thermische voorgeschiedenis van het onderzochte, zuivere materiaal is scherp gedefinieerd.

b. Elk cijfer voor de *ware* spec. warmte is het gemiddelde van 4 tot 6 onafhankelijke bepalingen, die met verandering der omstandigheden der proef werden uitgevoerd. (Verschil in hoeveelheid der toegevoerde elektrische energie).

De resultaten dier bepalingen stemmen, gelijk de tabellen I en II doen zien, telkens voortreffelijk overeen.

c. De metingen zijn voor het *vaste* metaal uitgevoerd tusschen 0° en het smeltpunt.

d. De auteur heeft zich bij zijn arbeid uitsluitend gesteld op het standpunt van den „messenden Physiker", die de experimenteel gevonden waarden zonder eenig kommentaar geeft.

9. Bij het punt, sub *a* genoemd, worde het volgende opgemerkt: De schrijver had gevonden, dat de ware spec warmte van *gesmolten*

natrium een volkomen reproduceerbare grootheid is, zelfs bij zeer veranderlijke thermische voorgeschiedenis van het onderzochte materiaal. Geheel anders echter was dit bij het *vaste* metaal. Daar traden verschillen tot 2 $^0/_0$ op, toen bij de eerste proeven de ware

TABEL I.

Na — langzaam afgekoeld.

Temperatuur	Datum	Ware spec. warmte.	Gemiddelde
0°	Aug. 28	0.2835 0.2836 0.2820 0.2826	**0.2829**
28°.82	Aug. 19	0.2911 0.2910 0.2929 0.2893	**0.2910**
49°.38	Aug. 8	0.2954 0.2952 0.2951 0.2955 0.2951 0.2955	**0.2953**
49°.27	Aug. 16	0.2946 0.2949 0.2964	**0.2953**
49°.07	Aug. 17 Aug. 20	0.2963 0.2945 0.2942	**0.2950**
67°.79	Aug. 21	0.3014 0.3037 0.3018 0.3010 0.3018	**0.3019**
79°.15	Aug. 22	0.3083 0.3085 0.3086 0.3079	**0.3083**
85°.65	Aug. 15	0.3168 0.3181 0.3165 0.3178 0.3159	**0.3171**
90°.03	Aug. 23	0.3209 0.3208 0.3208 0.3210	**0.3209**
95°.53	Aug. 24	0.3260 0.3254 0.3260	**0.3258**

spec. warmte bij een zelfde temperatuur werd bepaald. Hij zegt hieromtrent: „The importance of this point was not sufficiently realized in the early determinations and a large number of otherwise excellent experiments have been rendered worthless through lack of attention to the precise nature of the previous heat-treatment.”

Het metaal dat voor de definitieve proeven werd gebruikt, was als volgt voorbereid:

Langzaam gekoeld, (Tabel I): Snelheid der afkoeling zoodanig, dat die van het bad van 100° tot 86° vier graden per uur bedroeg, in het algemeen dus nog veel langzamer.

Snel gekoeld („abgeschreckt”) (Tabel II): Het metaal werd in een oliebad op 130° verwarmd en daarna snel in ijswater afgekoeld. Bij alle proeven bevond het metaal zich in een geheel gesloten, dunwandige koperen bus. Het „abgeschreckte” metaal werd onderzocht van nul graden af naar de hoogere temperaturen (94°) gaande.

TABEL II.

Na — „abgeschreckt”.

Temperatuur	Datum	Ware spec. warmte	Gemiddelde
0°	Aug. 29	0.2892 0.2874 0.2864 0.2852	**0.2870**
40°.16	Aug. 30	0.2973 0.3002 0.2953 0.2992 0.2983	**0.2981**
68°.60	Aug. 31	0.3024 0.3049 0.3073	**0.3040**
68°.60	Sept. 2	0.3034 0.3020 0.3038	
82°.15	Sept. 3	0.3087 0.3094 0.3095 0.3079	**0.3089**
94°.02	Sept. 4	0.3195 0.3213 0.3192 0.3200	**0.3200**

Had de afkoeling b.v. langzaam plaats gehad, dan werden voor elke temperatuur scherp gedefinieerde en reproduceerbare waarden der spec. warmte gevonden. Dit bewijst, dat elk der cijfers van tabel I op den *evenwichtstoestand* der bijbehoorende temperatuur betrekking heeft.

De volgende proef illustreert dit op treffende wijze: Nadat de meting van 8 Aug. de waarde 0.2953 bij 49°.38 had gegeven, werd het metaal uit den kalorimeter genomen, op 100° verhit (dus gesmolten) en *snel* aan de lucht afgekoeld. De spec. warmte was gestegen op 0.3014 (bij 49°.38). Na wederom tot 100° te zijn verhit, koelde het metaal uiterst *langzaam* af. Men vond toen bij 49°.38 de waarde 0.2953, identiek met die, welke de eerste maal bij die temperatuur was gevonden. Het proces is dus volkomen *omkeerbaar*.

10. Wij richten ons thans tot het diagram (Fig. 1), waarin de

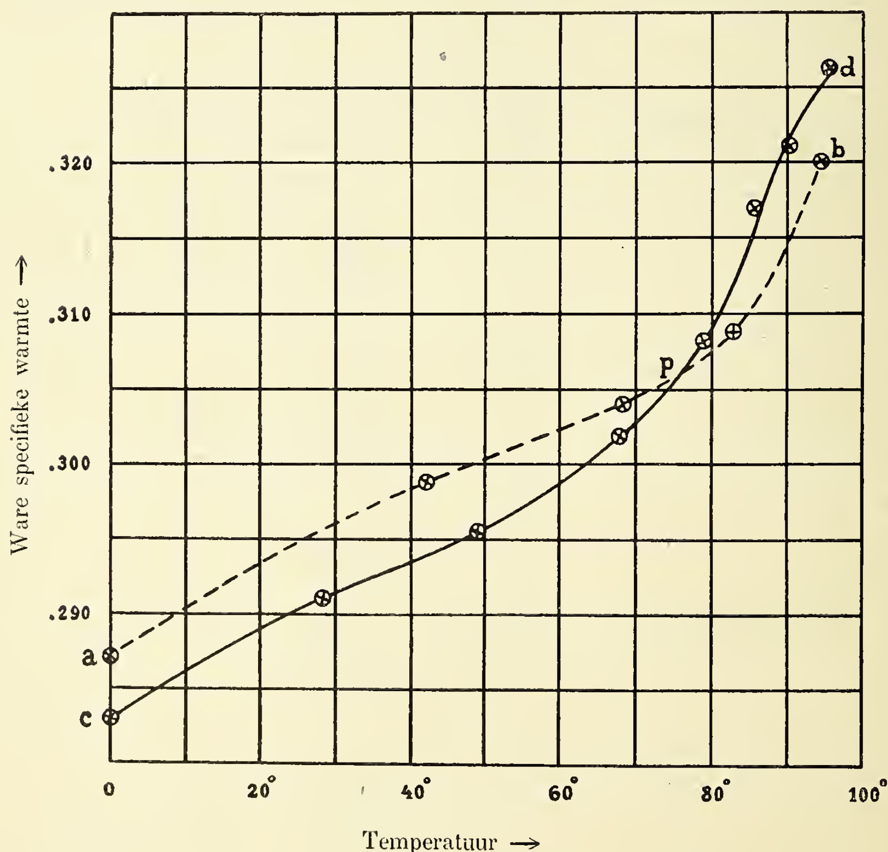


Fig. 1.

ware spec. warmte van langzaam gekoeld en „abgeschreckt" natrium als funktie van de temperatuur is voorgesteld, naar de metingen, die in tabel I en II zijn opgenomen.

De gestippelde lijn *apb* heeft betrekking op het „abgeschreckte" materiaal, de lijn *cpd* op het langzaam afgekoelde. Ook deze graphische voorstelling wordt door EZER GRIFFITHS zonder eenig kommentaar gegeven; over de beteekenis van het snijpunt *p* wordt niet gesproken.

Beschouwen wij het diagram nader, dan blijkt, dat natrium tusschen 70 en 80° een *overgangspunt* heeft: dit was tot dusverre niet bekend. [1]) Duiden wij de modifikaties op de gebruikelijke wijze aan met de letters α en β, dan heeft de lijn *pb* betrekking op den boven het overgangspunt *p* stabielen β-vorm; haar verlengde *pa* betreft dan de metastabiele toestanden van β-Natrium tusschen het overgangspunt en nul graden.

De lijn *cp* heeft betrekking op den beneden het overgangspunt *p* stabielen α-vorm, terwijl haar verlengde *pd* de punten bevat, die op den boven het overgangspunt metastabielen α-vorm betrekking hebben.

11. Men verkeert hier dus in een geval, waarin het voor de eerste maal is gelukt uit de smelt van een metaal naar willekeur hetzij de stabiele, hetzij de metastabiele modifikatie nagenoeg quantitatief te doen ontstaan. Tot dusverre was dit in de onderzoekingen van ERNST COHEN, HELDERMAN, MOESVELD en VAN DEN BOSCH over bismuth [2]), koper [3]), zink [4]), antimonium [5]) en lood [6]) nog niet het geval. Daar waren steeds de verschillende allotrope modifikaties *gelijktijdig* in het onderzochte materiaal aanwezig. Alleen bij het kadmium [7]) waren de α-, β- en γ-modifikaties als zoodanig bereid en wel door elektrolytische vorming van den γ-vorm, die daarna in den β-, resp. α-vorm kon worden overgevoerd.

12. Ook de juistheid der konklusie, uit de zooeven genoemde onderzoekingen afgeleid, dat een willekeurig stuk natrium zich bij gewone temperatuur (en dus a fortiori bij lage temperaturen) in metastabielen toestand bevindt, doordien daarin gelijktijdig de α- en β-vorm aanwezig zijn, wordt door de metingen van EZER GRIFFITHS

---

[1]) Herinnerd zij hier echter aan de waarneming van SCHÄDLER [Lieb. Ann. **20**, 2 (1836)], die het als waarschijnlijk beschouwt, dat natrium in kubi kristalliseert, terwijl LONG [Journ. Chem. Soc. **13**, 122 (1860)] opgeeft, dat het ook in spitse oktaëders uit het tetragonale systeem voorkomt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913).

[3]) Verslagen **22**, 627, 1299 (1914).

[4]) Verslagen **22**, 532, 1301 (1913/14); **23**, 546 (1914).

[5]) Verslagen **23**, 550 (1914).

[6]) Verslagen **23**, 754 (1914).

[7]) Verslagen **23**, 420, 1294 (1913/14); **23**, 60, 542 (1914).

quantitatief bewezen. Men moet nl. verwachten, dat natrium, dat eene thermische voorgeschiedenis heeft, welke tusschen die van het langzaam afgekoelde en het „abgeschreckte" ligt, bij gegeven temperatuur een waarde der spec. warmte zal vertoonen, die tusschen de waarden ligt, welke men bij die temperatuur voor het langzaam gekoelde resp. „abgeschreckte" materiaal vindt.

Dat dit inderdaad het geval is, bewijst de volgende proef: Het metaal werd gesmolten en daarna vrij aan de lucht afgekoeld. Terwijl de spec. warmte bij 0° voor het *langzaam gekoelde* metaal 0.2829, die voor het „*abgeschreckte*" 0.2870 was gevonden, leverde de proef (die met 2 verschillende aldus behandelde preparaten *A* en *B* werd uitgevoerd, bij 0° thans de waarden, die in tabel III zijn weergegeven:

TABEL III.

Preparaat	Datum	Ware spec. warmte bij 0°	Gemiddelde
A	April 7	0.2861 0.2868 0.2866 0.2864 0.2858	**0.2864**
B	Juni 4 „ 5 „ 6	0.2864 0.2871 0.2862 0.2855 0.2864 0.2863	**0.2863**

De nu gevonden waarde ligt dus inderdaad tusschen **0.2829** en **0.2870**.

Ezer Griffiths merkt verder op: „Several determinations were made at temperatures between 88° and 94° after a somewhat similar heat-treatment, and the same feature is common to all, the values falling between the extremes corresponding to the „annealed" and the „quenched" states."

13. Hiermede is dus quantitatief het bewijs geleverd, dat ook het natrium, zooals men het tot dusverre kende, tengevolge van allotropie in metastabielen toestand verkeert en dat tengevolge daarvan de physische en mechanische „konstanten," die men van dit metaal heeft bepaald, geheel toevallige waarden zijn. Alleen van de ware spec. warmte kent men thans, dank zij den arbeid van Ezer Griffiths,

de nauwkeurige waarden, die aan de zuivere α- en β-modifikatie toekomen.

14. Voorloopige bepalingen van EZER GRIFFITHS hebben geleerd, dat ook de dichtheid van α- en β-natrium (bij dezelfde temperatuur) verschillend is. Wij hopen daarop later, bij de beschrijving van een dilatometrisch onderzoek in die richting, nader terug te komen.

15. Ten slotte worde er op gewezen, dat EZER GRIFFITHS schrijft: „The broken line (*apb* Fig. 1) represents the results of the determinations after the sodium had been „quenched". The metal is probably unstable in this state near the melting point, and consequently the specific heat would be a function of time as well as of temperature". Met deze opmerking kunnen wij ons niet vereenigen: immers, de lijn *pb* heeft betrekking op β-natrium, dat boven het punt p stabiel is. Daarentegen heeft *pd* betrekking op metastabiele toestanden (van het α-Natrium) en geheel in overeenstemming hiermede is de ligging der punten tusschen p en d: zij liggen te laag, hetgeen er op wijst, dat bij de temperaturen, bij welke die metingen zijn uitgevoerd, gedeeltelijke stabilisatie (overgang in den β-vorm) is ingetreden.

Samenvatting.

Op grond der onderzoekingen van ERNST COHEN, HELDERMAN, MOESVELD en VAN DEN BOSCH en van die van E. H. en EZER GRIFFITHS kon worden vastgesteld:

1. De ware spec. warmte van Natrium is een funktie der thermische voorgeschiedenis van het metaal.

2. Zoowel voor het langzaam afgekoelde als voor het „abgeschreckte" Natrium vindt men bij bepaalde temperatuur scherp gedefinieerde, reproduceerbare waarden voor deze physische konstante.

3. Voor Natrium, dat een intermediaire thermische voorgeschiedenis heeft, liggen de waarden der spec. warmte tusschen die der uitersten, in 2 genoemd.

4. De tot voor korten tijd niet begrepen resultaten der onderzoekingen van LE VERRIER (1892) over de spec. warmte der metalen werden wederom bevestigd.

5. Natrium is enantiotroop; de overgangstemperatuur ligt tusschen 70 en 80°.

6. Het Natrium, dat men tot dusverre kende, is een metastabiel systeem, gelijk zulks op grond der vroeger beschreven onderzoekingen

over bismuth, kadmium, koper, zink, antimoon en lood mocht worden verwacht.

7, Alle physische en mechanische „konstanten" der metalen (in vasten toestand), die men tot dusverre heeft bepaald, zijn *toevallige* waarden; zij moeten opnieuw worden vastgesteld aan de α-, β-, γ-,... modifikaties dier stoffen.

Utrecht, December 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt namens den Heer W. J. DE HAAS eene mededeeling aan: *„Eene opmerking over den coëfficient van* HALL *van het tellurium."*

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ.)

HEAPS, die de weerstandsverandering van tellurium in een magnetisch veld onderzocht [1]), concludeert dat, aangezien deze niets abnormaals oplevert, terwijl de HALL-coëfficient ongeveer 50 maal grooter is dan die van bismuth, het HALL-effect en de weerstandsverandering van metalen niets met elkaar te maken hebben. Merkt men evenwel op dat in de formule van HALL $e = Ri\mathfrak{H}/\delta$ (R constante, $\mathfrak{H}$ magnetische veldsterkte, δ dikte van het plaatje) de transversale electromotorische kracht e in verband wordt gebracht met de sterkte i van den hoofdstroom, en dat het wellicht juister is de electromotorische kracht van het HALL-effekt uit te drukken in de electromotorische kracht E van den hoofdstroom, dan wordt de formule

$$e = C\frac{\mathfrak{H}E}{\delta}$$

waarin $C = \frac{R}{r}$ is, als r den weerstand in de hoofdketen voorstelt. Rangschikt men nu de metalen [2]) naar deze HALL-coëfficienten C, dan verkrijgt men een reeks, die, afgezien van het teeken, geheel overeenstemt met die welke ik voor de weerstandsverandering in het magnetisch veld heb gevonden. Het tellurium komt op zijn normale plaats te staan terwijl het lood de abnormale plaats behoudt, waarop ik vroeger heb gewezen. Zooals ik in mijne vorige mededeeling vermeldde is het mogelijk dat het lood op deze abnormale plaats komt omdat het zich, wat de temperatuur betreft, niet in „overeenstemmenden toestand" bevindt met de andere metalen.

---

[1]) C. W. HEAPS, Phil. Mag. (6) **24** p. 813, 1912.
[2]) W. J. DE HAAS, Deze Verslagen **22** p. 1110, 1914.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: „*Kenmerkende getallen voor een drievoudig oneindig stelsel van algebraïsche vlakke krommen.*"

1. De krommen van den n^{en} graad, c^n, van een drievoudig oneindig stelsel Γ (*complex*) snijden een rechte l in de groepen van een involutie I_n^3 van den derden rang. Deze bezit $4(n-3)$ groepen met een viervoudig element; bijgevolg is l vierpuntige raaklijn, t_4, voor $4(n-3)$ krommen c^n. Elk punt P is basispunt van een in Γ begrepen net N, dus undulatiepunt, R_4, voor *zes* krommen c^n. [1]) Laat men l om P wentelen, dan doorloopen de punten R_4 dus een *kromme* $(R_4)_P$ *van den graad* $(4n-6)$, *met zesvoudig punt* P.

De raaklijn t_4 snijdt c^n nog in $(n-4)$ punten S; de meetkundige plaats $(S)_P$ heeft, buiten P om, $4(n-3)(n-4)$ punten met l gemeen. De raaklijnen t_4 van een net omhullen een kromme van de klasse $6n(n-3)$ [2]); daar P zesvoudig punt is op de kromme (R_4) behoorende bij het net, dat door P wordt bepaald, zal P gelegen zijn op $6n(n-3)-24$ of $6(n-4)(n+1)$ raaklijnen t_4, waarvan het raakpunt R_4 buiten P ligt. Dus is P een $6(n-4)(n+1)$-voudig punt op $(S)_P$, en is de graad dezer kromme $4(n-3)(n-4)+6(n+1)(n-4)$ of $2(n-4)(5n-3)$.

Beschouwen wij nu de verwantschap, welke in een stralenbundel, met top M, wordt bepaald door de paren aan elkaar toegevoegde punten R_4 en S. Elke straal MR_4 bevat $(4n-6)$ punten R_4, bepaalt dus $(4n-6)(n-4)$ punten S; elke straal MS bevat $(n-4)(10n-6)$ punten S, levert dus even zoovele stralen MR_4. Tot de $(n-4)(14n-12)$ coïncidenties behoort de straal MP $4(n-3)(n-4)$ maal; immers op MP liggen $4(n-3)$ punten R_4, dus $4(n-3)(n-4)$ punten S. De overige coïncidenties ontstaan door samenvallen van een punt R_4 met een der overeenkomstige punten S. Dit geschiedt in het raakpunt R_5 van een c^n met een vijfpuntige raaklijn t_5. Hieruit volgt dus, dat de *vijfpuntige raaklijnen van* Γ *een kromme van de klasse* $10n(n-4)$ *omhullen.*

Verder beschouwen wij de symmetrische verwantschap tusschen de stralen van (M), die twee bij hetzelfde raakpunt R_4 behoorende snijpunten S, S' bevatten. Haar kenmerkend getal is blijkbaar $(10n-6)(n-4)(n-5)$. Op MP liggen $4(n-3)(n-4)(n-5)$ paren S, S'; evenzoovele coïncidenties zijn in MP vereenigd. De overige

---

[1]) Zie bl. 865 van mededeeling „*Kenmerkende getallen voor netten van algebraïsche krommen*". (Verslagen deel XXIII, bl. 862—872). Ter bekorting zal ik deze mededeeling door N aanduiden.

[2]) N bl. 863.

coïncidenties ontstaan door samenvallen van een punt S' met een punt S, zijn dus afkomstig van rechten $t_{4,2}$ die een c^n in een punt R_4 vierpuntig en in een punt R_2 tweepuntig aanraken. *De raaklijnen* $t_{4,2}$ *omhullen dus een kromme van de klasse* $16n\,(n—4)\,(n—5)$.

2. Elk punt van de willekeurige rechte a is, als basispunt van een in Γ begrepen net, raakpunt R_4 voor zes krommen c^n. De hierdoor aan a gekoppelde zestallen vormen een stelsel $[c^n]$, waarvan de index gelijk is aan den graad van de meetkundige plaats der undulatiepunten R_4 op de krommen van het door een willekeurig punt P uit Γ afgezonderde net, dus gelijk aan $3(6n—11)$ [1]). De raaklijnen t_4, waarvan de raakpunten R_4 op a liggen, vormen een stelsel $[t_4]$ met index $(4n—6)$, want door P gaan $(4n—6)$ rechten t_4, die hun raakpunt R_4 op a hebben (§ 1). Twee projectieve stelsels $[c^r]$ en $[c^s]$ met indices ϱ en σ brengen een kromme van den graad $(r\sigma+\varrho s)$ voort. Voegt men aan elke c^n van het boven bedoelde stelsel de rechte t_4 toe, die haar op a aanraakt, dan ontstaat dus een figuur van den graad $3(6n—11)+n(4n—6)$. Deze bestaat uit de rechte a, 24 maal geteld, en de meetkundige plaats der punten S, welke elke t_4 nog met de overeenkomstige c^n gemeen heeft. Deze kromme $(S)_a$ is dus van den graad $(4n^2+12n—57)$.

Voor $n=4$ is $(S)_a$ van den graad 55. In een complex van krommen c^4 komen dus 55 figuren voor, die uit een c^3 en een rechte c^1 bestaan. Gaan alle c^4 door 11 vaste punten, dan zijn de rechten c^1 blijkbaar de zijden van den door de basispunten bepaalden volledigen elfhoek.

Tot de snijpunten van $(S)_a$ met a behooren de $4(n—3)$ groepen van $(n—4)$ punten S afkomstig van de c^n, die a tot raaklijn t_4 hebben. In elk der overige snijpunten is een punt R_4 met een punt S tot een punt R_5 vereenigd. *De punten, waar een* c^n *een vijfpuntige raaklijn bezit, liggen dus op een kromme* (R_5) *van den graad* $(40n—105)$.

Voor $n=4$ vindt men, naar behooren, 55.

3. Aan elke c^n, die een raaklijn t_5 bezit, voegen wij die raaklijn toe; deze snijdt haar nog in $(n—5)$ punten V. De meetkundige plaats der punten V wordt, tezamen met de vijfmaal te tellen kromme (R_5), voortgebracht door de projectieve stelsels $[c^n]$ en $[t_5]$. Het stelsel $[t_5]$ heeft (§ 1) tot index $10n(n—4)$. De krommen c^n door een punt P vormen een net; daarin komen $15(n—4)(4n—5)$ krommen voor, die een t_5 bezitten [2]); dit getal is de index van $[c^n]$. Voor den

[1]) N bl. 864.

[2]) N bl. 865.

graad van de kromme (V) vindt men dus $15(n-4)(4n-5)+$ $+10n^2(n-4)-5(40n-105)=5(n-5)(2n^2+14n-33)$.

In den stralenbundel (M) bepalen de puntenparen R_5, V een verwantschap met kenmerkende getallen $(n-5)(40n-105)$ en $(n-5)(10n^2+70n-165)$. De $10n(n-4)$ raaklijnen t_5 door M leveren ieder $(n-5)$ coïncidenties. Daar de overige door samenvallen van R_5 met V ontstaan, blijkt dat Γ $30(n-5)(5n-9)$ *krommen met een zespuntige raaklijn* t_6 *bevat.*

De symmetrische verwantschap (MV, MV') heeft tot kenmerkend getal $(10n^2+70n-165)(n-5)(n-6)$, terwijl de $10n(n-4)$ raaklijnen t_5 door M ieder $(n-5)(n-6)$ coïncidenties vertegenwoordigen. Hieruit volgt, dat Γ in het bezit is van $10(n-5)(n-6)(n^2+18n-33)$ *krommen met een raaklijn* $t_{5,2}$.

4. De I_n^3, welke Γ op l bepaalt, bezit $6(n-3)(n-4)$ groepen, waarin een drievoudig naast een tweevoudig element voorkomt; dus is l voor $6(n-3)(n-4)$ krommen een raaklijn $t_{2,3}$. Wanneer l om P wentelt, beschrijven de raakpunten R_2 en R_3 twee krommen, $(R_2)_{2,3}$ en $(R_3)_{2,3}$. Nu is P, als basispunt van een net, raakpunt R_2 voor $3(n-4)(n+3)$ [1], raakpunt R_3 voor $(n-4)(n+9)$ [2]) krommen. Dus is $(R_2)_{2,3}$ van den graad $(n-4)(3n+9)+6(n-3)(n-4)$ of $(n-4)(9n-9)$ en $(R_3)_{2,3}$ van den graad $(n-4)(n+9)+6(n-3)(n-4)$ of $(n-4)(7n-9)$.

Uit de verwantschap (MR_2, MR_3) kan opnieuw afgeleid worden, dat t_5 een kromme van de klasse $10n(n-4)$ omhult (zie § 1).

Elke raaklijn $t_{2,3}$ door P snijdt de overeenkomstige c^n in $(n-5)$ punten W; op een straal door P liggen dus $6(n-3)(n-4)(n-5)$ punten van de kromme $(W)_P$. De c^n door P vormen een net, waarvan de raaklijnen $t_{2,3}$ een kromme van de klasse $9n(n-3)(n-4)$ omhullen. [3]

Daar P raakpunt R_2 is voor $(n-4)(3n+9)$ en raakpunt R_3 voor $(n-4)(n+9)$ krommen van het net, ligt P, als punt W, op $9n(n-3)(n-4)-2(n-4)(3n+9)-3(n-4)(n+9)$, dus op $9(n-4)(n-5)(n+1)$ raaklijnen $t_{2,3}$. De graad van $(W)_P$ bedraagt bijgevolg $6(n-3)(n-4)(n-5)+9(n-4)(n-5)(n+1)$ of $3(n-4)$ $(n-5)(5n-3)$.

Uit de verwantschap (R_3, W) kan men opnieuw komen tot de klasse der kromme omhuld door $t_{4,2}$ (§ 1).

Een nieuw resultaat levert de verwantschap der stralen MR_2, MW.

---

1) N bl. 871.

2) N bl. 870.

3) N. bl. 864.

Haar kenmerkende getallen zijn $(9n-9)(n-4)(n-5)$ en $(15\,n-9)$ $(n-4)(n-5)$. De straal MP vertegenwoordigt $6\,(n-3)(n-4)(n-5)$ coïncidenties. De overige $18n\,(n-4)(n-5)$ zijn afkomstig van coïncidenties $R_2 \equiv W$, dus van raaklijnen $t_{3,3}$. Daar elke $t_{3,3}$ twee coïncidenties bepaalt, *omhullen de dubbel osculeerende raaklijnen* $t_{3,3}$ *een kromme van de klasse* $9n\,(n-4)(n-5)$.

De symmetrische verwantschap tusschen de stralen uit M naar de puntenparen W, W' die tot eenzelfde c^n behooren, heeft tot kenmerkend getal $(n-4)(n-5)(n-6)(15n-9)$. Daar MP $6\,(n-3)$ $(n-4)(n-5)(n-6)$ coïncidenties vervangt, en de overige in paren afkomstig zijn van raaklijnen $t_{2,2,3}$, *omhullen de raaklijnen* $t_{2,2,3}$ *een kromme van de klasse* $12n\,(n-4)(n-5)(n-6)$.

5. De I_n^3, welke Γ op l bepaalt, bevat $\frac{1}{3}\,(n-3)(n-4)(n-5)$ groepen met drie dubbelelementen; evenveel krommen c^n hebben l tot drievoudige raaklijn $t_{2,2,2}$. In het door P bepaalde net komen $2\,(n+3)(n-4)(n-5)\,c^n$ voor, waarop P raakpunt is van een drievoudige raaklijn. [1]) Als l om P wentelt, doorloopen de raakpunten dus een kromme van den graad $4\,(n-3)(n-4)(n-5) + 2\,(n+3)$ $(n-4)(n-5)$ of $6\,(n-4)(n-5)(n-1)$.

Bepalen wij verder den graad der meetkundige plaats van de groepen van $(n-6)$ punten Q, welke l nog gemeen heeft met de c^n, welke zij driemaal aanraakt. De $t_{2,2,2}$ behoorende bij het net met basispunt P omhullen een kromme van de klasse $2n\,(n-3)(n-4)$ $(n-5)$. [2]) Daar P raakpunt is voor $2\,(n+3)(n-4)(n-5)\,c^n$, bedraagt het aantal c^n, die hun $t_{2,2,2}$ in P snijden, $2n\,(n-3)(n-4)(n-5) -$ $- 4\,(n+3)(n-4)(n-5)$ of $2\,(n+1)(n-4)(n-5)(n-6)$. De graad van (Q) is dus gelijk aan $2\,(n+1)(n-4)(n-5)(n-6) + \frac{4}{3}\,(n-3)$ $(n-4)(n-5)(n-6)$ of $\frac{2}{3}\,(5n-3)(n-4)(n-5)(n-6)$.

De verwantschap (MR, MQ) levert opnieuw de klasse der omhulde van $t_{2,2,3}$ (§ 4).

Uit de symmetrische verwantschap (MQ, MQ'), die tot kenmerkend getal $\frac{2}{3}\,(5n-3)(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$ en in MP $\frac{4}{3}\,(n-3)$ $(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$ coïncidenties heeft, vindt men, dat de *viervoudige raaklijnen* $t_{2,2,2,2}$ *een kromme van de klasse* $\frac{1}{3}\,n\,(n-4)(n-5)$ $(n-6)(n-7)$ *omhullen.*

6. Elk punt van de willekeurige rechte a is, als basispunt van een net, raakpunt R_3 van $(n-4)(n+9)$ raaklijnen $t_{2,3}$. [3]) De meet-

[1]) N. bl. 871.
[2]) N. bl. 867.
[3]) N. bl. 870.

kundige plaats $(R_2)_a$ der overeenkomstige raakpunten R_2 heeft met a twee groepen van punten gemeen; de eerste groep omvat de $(40n—105)$ snijpunten met de kromme (R_5), de tweede bevat de $6(n—3)(n—4)$ punten R_2, waar a wordt aangeraakt door de krommen c^n, die haar in een punt R_8 osculeeren. Hieruit volgt, dat $(R_2)_a$ van den graad $(6n^2—2n—33)$ is.

Om den graad van de meetkundige plaats der punten W te vinden, welke elke $t_{2,3}$ met haar c^n gemeen heeft, beschouwen wij de figuur voortgebracht door projectieve toevoeging van de overeenkomstige stelsels $[c^n]$ en $[t_{2,3}]$. De krommen c^n, van het door P bepaalde net, die een $t_{2,3}$ bezitten, hebben hun raakpunten R_3 op een kromme van den graad $3(n—4)(n^2+6n—13)$ [1]; deze snijdt a in de punten R_3 der krommen van $[c^n]$, die door P gaan. De index van $[t_{2,3}]$ is, zie § 4, $(n—4)(7n—9)$. Neemt men in aanmerking, dat de voortgebrachte figuur is samengesteld uit $3(n—4)(n+9)$ maal de rechte a, tweemaal de kromme $(R_2)_a$ en de meetkundige plaats $(W)_a$, dan vindt men voor den graad der laatste kromme

$$(n—4)(3n^2+18n—39)+n(n—4)(7n—9)—3(n—4)(n+9)—$$
$$—2(6n^2—2n—33)=(n—5)(10n^2+4n—66).$$

De kromme $(W)_a$ snijdt a in $6(n—3)(n—4)$ groepen van $(n—5)$ punten W; in elk der overige snijpunten wordt een c^n vierpuntig aangeraakt door een rechte $t_{4,2}$. *Dus liggen de raakpunten R_4 der raaklijnen $t_{4,2}$ op een kromme van den graad* $(n—5)(4n^2+46n—138)$.

De puntenparen R_2, W bepalen in een stralenbundel (M) een verwantschap met kenmerkende getallen $(n—5)(10n^2+4n—66)$ en $(n—5)(6n^2—2n—33)$. De $(n—4)(7n—9)$ stralen $t_{2,3}$ door M, die hun raakpunt R_3 op a hebben, vervangen ieder $(n—5)$ coïncidenties. Hieruit volgt, dat *de raakpunten* (buigpunten) *der dubbel osculeerende rechten op een kromme van den graad* $(n—5)(9n^2+39n—135)$ *gelegen zijn.*

De symmetrische verwantschap (MW, MW') heeft tot kenmerkend getal $(n—5)(n—6)(10n^2+4n—66)$ en bezit $(n—5)(n—6)$ coïncidenties in elken der $(n—4)(7n—9)$ stralen MR_3. De overige zijn in paren afkomstig van raaklijnen $t_{2,2,3}$. Wij vinden zoodoende, dat *de buigpunten R_3 der raaklijnen $t_{2,2,3}$ op een kromme van den graad* $\frac{1}{2}(n—5)(n—6)(13n^2+45n—168)$ *liggen.*

7. Beschouwen wij thans het stelsel $[c^n]$ der krommen, die het raakpunt R_2 van hun raaklijn $t_{2,3}$ op de rechte a hebben. De kromme $(R_3)_a$ snijdt a in $(40n—105)$ punten R_5 en in $6(n—3)(n—4)$ punten R_8, waar a telkens driepuntig wordt geraakt door een c^n, waarvoor

[1]) N. bl. 868.

ze raaklijn $t_{2,3}$ is. Dus is $(R_3)_a$ van den graad $(6n^2-2n-33)$.

Het stelsel $[c^n]$ heeft tot index $(n-4)(6n^2+15n-36)$ [1]; voor $[t_{2,3}]$ is de index, zie § 4, $(n-4)(9n-9)$. De figuur, die door deze projectieve stelsels wordt voortgebracht, bestaat uit $2(n-4)(3n+9)$ maal de rechte a, driemaal de kromme $(R_3)_a$ en de meetkundige plaats der punten W^*, welke elke $t_{2,3}$ nog met haar c^n gemeen heeft. Men vindt nu voor den graad van $(W^*)_a$ $(n-4)(6n^2+15n-36)+$ $+n(n-4)(9n-9)-2(n-4)(3n+9)-3(6n^2-2n-33)$ of $(n-5)$ $(15n^2-3n-63)$.

Beschouwing van de snijpunten van $(W^*)_a$ met a levert opnieuw den graad van de kromme $(R_3)_{3,3}$.

De verwantschap (MR_3, MW^*) heeft tot kenmerkende getallen $(n-5)(15n^2-3n-63)$ en $(n-5)(6n^2-2n-33)$, terwijl elke der stralen $t_{2,3}$ door M $(n-5)$ coïncidenties vertegenwoordigt. Uit $(n-5)$ $[(15n^2-3n-63)+(6n^2-2n-33)-(n-4)(9n-9)$ vindt men nu, dat de *raakpunten* R_2 *der raaklijnen* $t_{2,4}$ *gelegen zijn op een kromme van den graad* $(n-5)(12n^2+40n-132)$.

De symmetrische verwantschap (MW_1^*, MW_2^*) levert analoog uit $(n-5)(n-6)[(30n^2-6n-126)-(n-4)(9n-9)]$ dat de *raakpunten* R_2 *der raaklijnen* $t_{2,2,3}$ *op een kromme van den graad* $(n-5)n-6)$ $(21n^2+39n-162)$ *liggen*.

8. Beschouwen wij nu het stelsel $[c^n]$ der krommen met drievoudige raaklijn, waarvan een der raakpunten, R_2, op de rechte a ligt. De andere twee raakpunten, T_2, liggen op een kromme $(T_2)_a$, die met a twee groepen van punten gemeen heeft. De eerste omvat de $(n-5)(4n^2+46n-138)$ punten R_4 van raaklijnen $t_{4,2}$ (§ 6), de tweede de groepen van drie raakpunten T_2, gelegen op de krommen c^n, waarvoor a drievoudige raaklijn is; deze punten moeten blijkbaar tweemaal in rekening gebracht worden. Bijgevolg is $(T_2)_a$ van den graad $(n-5)(4n^2+46n-138)+8(n-5)(n-4)(n-3)$ of $(n-5)$ $(12n^2-10n-42)$.

Wij beschouwen nu weer het voortbrengsel van de projectieve stelsels $[c^n]$ en $[t_{2,2,2}]$. Het eerste heeft tot index $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(3n^2+5n-14)$ [2], het tweede, zie § 5, $6(n-4)(n-5)(n-1)$. Daar de voortgebrachte figuur bestaat uit $4(n+3)(n-4)(n-5)$ maal de rechte a [3], tweemaal de kromme $(T_2)_a$ en de meetkundige plaats der punten Q, welke elke c^n nog met haar $t_{2,2,2}$ gemeen heeft, vindt men voor den graad van $(Q)_a$ $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(3n^2+5n-14)+6(n-4)(n-5)(n-1)n-$

[1]) N. bl. 868.

[2]) N bl. 869.

[3]) N bl. 871.

$-4(n-4)(n-5)(n+3)-2(n-5)(12n^2-10n-42)$ of $\frac{1}{2}(n-5)(n-6)(21n^2-11n-72)$.

De kromme $(Q)_a$ wordt door a gesneden in $\frac{4}{3}(n-3)(n-4)(n-5)$ groepen van $(n-6)$ punten Q, die ieder driemaal in rekening zijn te brengen, en in een aantal punten (T_3), waar een c^n wordt geosculeerd door een raaklijn $t_{3,2,2}$. Uit $\frac{1}{2}(n-5)(n-6)(21n^2-11n-72)-4(n-3)(n-4)(n-5)(n-6)$ volgt opnieuw (§ 6), dat de *raakpunten* T_3 *der raaklijnen* $t_{3,2,2}$ *gelegen zijn op een kromme van den graad* $\frac{1}{2}(n-5)(n-6)(13n^2+45n-168)$.

De verwantschap tusschen de punten T_2, die buiten a liggen, en de overeenkomstige punten Q, levert opnieuw den graad der kromme (R_2) behoorende bij de raaklijnen $t_{2,2,3}$ (§ 7).

De symmetrische verwantschap (MQ, MQ') heeft tot kenmerkend getal $\frac{1}{2}(n-5)(n-6)(n-7)(21n^2-11n-72)$ en in elke $t_{2,2,2}$ door M $(n-6)(n-7)$ coïncidenties. Uit $(n-5)(n-6)(n-7)[(21n^2-11n-72)-6(n-1)(n-4)]$ volgt nu, dat de *meetkundige plaats der raakpunten van de viervoudige raaklijnen een kromme van den graad* $\frac{1}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(15n^2+19n-96)$ *is.*

9. Beschouwen wij thans de figuur, die bepaald wordt door de projectiviteit tusschen de krommen c^n, die een $t_{2,2,2,2}$ bezitten, en die viervoudige raaklijnen. Het stelsel $[c^n]$ heeft tot index $(n-1)(n+4)(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$ [1], de raaklijnen $t_{2,2,2,2}$ vormen (§ 5) een stelsel met index $\frac{1}{3}n(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$. De voortgebrachte figuur bestaat uit tweemaal de meetkundige plaats der raakpunten (§ 8) en de kromme (S) der snijpunten van de c^n met haar viervoudige raaklijnen. Voor den graad van (S) vinden wij nu $\frac{1}{3}(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)(7n^2+9n-12)-\frac{1}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(30n^2+38n-192)$ of $\frac{1}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(7n^2+7n-30)$.

De verwantschap (T_2, S) bepaalt in den stralenbundel (M) een verwantschap met kenmerkende getallen $\frac{1}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(15n^2+19n-96)$ en $\frac{4}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(7n^2+7n-30)$. Daar de raaklijnen $t_{2,2,2,2}$ door M ieder $4(n-8)$ coïncidenties vervangen, vindt men, dat *de complex* $(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(9n^2+37n-72)$ *krommen met een raaklijn* $t_{2,2,2,3}$ *bevat.*

De verwantschap (MS, MS') heeft tot kenmerkend getal $\frac{1}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(n-9)(7n^2+7n-30)$; elke raaklijn $t_{2,2,2,2}$ door M vervangt $(n-8)(n-9)$ coïncidenties. Uit $\frac{2}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(n-9)[(7n^2+7n-30)-2n(n-4)]$ volgt, dat $\frac{10}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)(n-9)(n^2+3n-6)$ *krommen van* Γ *een vijfvoudige raaklijn* $t_{2,2,2,2,2}$ *bezitten.*

---

[1] N bl. 869.

10. De krommen c^n met een dubbel osculeerende raaklijn $t_{3,3}$ vormen een stelsel met index $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(n^2+7n-9)$ [1]), hun raaklijnen $t_{3,3}$ (§ 4) een stelsel met index $9n(n-4)(n-5)$. Het voortbrengsel van deze projectieve stelsels bestaat uit driemaal de kromme $(R_3)_{3,3}$, die de raakpunten bevat (§ 6) en de meetkundige plaats der punten O, welke elke c^n nog met haar $t_{3,3}$ gemeen heeft. Voor den graad van (O) vinden wij dus $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(n^2+7n-9)+9n^2(n-4)(n-5)$ $-3(n-5)(9n^2+39n+135) = \frac{3}{2}(n-5)(n-6)(3n^2+7n-21)$.

De verwantschap (MR_3, MO) heeft tot kenmerkende getallen $(n-5)$ $(n-6)(9n^2+39n-135)$ en $9(n-5)(n-6)(3n^2+7n-21)$; elke $t_{3,3}$ door M vertegenwoordigt $2(n-6)$ coïncidenties. Hieruit vindt men, dat *de complex* $6(n-5)(n-6)(3n^2+29n-54)$ *krommen met een raaklijn* $t_{3,4}$ *bevat.*

De verwantschap (MO, MO') heeft tot kenmerkend getal $\frac{3}{2}(n-5)$ $(n-6)(n-7)(3n^2+7n-21)$ en bezit in elke $t_{3,3}$ door M een $(n-6)(n-7)$-voudige coïncidentie. Hieruit volgt, dat Γ in het bezit is van $9(n-5)(n-6)(n-7)(2n^2+11n-21)$ *krommen met een raaklijn* $t_{3,3,2}$.

11. De krommen c^n met een raaklijn $t_{4,2}$ vormen een stelsel met index $6(n-4)(n-5)(n^2+11n-14)$ [2]), hun raaklijnen $t_{4,2}$ (§ 1) een stelsel met index $16n(n-4)(n-5)$. Deze projectieve stelsels brengen een figuur voort, die samengesteld is uit viermaal de kromme $(R_4)_{4,2}$, zie § 6, tweemaal de kromme $(R_2)_{4,2}$, zie § 7, en de meetkundige plaats der punten S, welke elke c^n nog met haar $t_{4,2}$ gemeen heeft.

Voor den graad van (S) wordt gevonden $6(n-4)(n-5)(n^2+11n-14)$ $+ 16n^2(n-4)(n-5) - 4(n-5)(4n^2+46n-138) - 2(n-5)$ $(12n^2+40n-132) = (n-5)(n-6)(22n^2+70n-192)$.

Uit (MR_4, MS) vindt men opnieuw het aantal $t_{5,2}$ (§ 3), uit (MR_2, MS) het aantal $t_{3,4}$ (§ 10).

De symmetrische verwantschap (MS, MS') levert *een* nieuw kenmerkend aantal. Haar kenmerkend getal is blijkbaar $(n-5)(n-6)$ $(n-7)(22n^2+70n-192)$, terwijl de $16n(n-4)(n-5)$ rechten $t_{4,2}$ door M ieder $(n-6)(n-7)$ coïncidenties vervangen. Uit de overige vindt men, dat Γ in het bezit is van $(n-5)(n-6)(n-7)(14n^2+$ $+102n-192)$ *krommen met een raaklijn* $t_{4,2,2}$.

12. Elk punt is, in het algemeen, dubbelpunt van *één* tot Γ behoorende c^n. Wij beschouwen het stelsel der c^n, die hun dubbelpunt D op een rechte a hebben. De rechte, die D verbindt met het willekeurige punt P, snijdt c^n nog in $(n-2)$ punten E. De nodale krommen, waarvan een punt E in P ligt, behooren tot het net met

1) N bl. 870.
2) N bl. 865.

basispunt P. Nu is de meetkundige plaats J der dubbelpunten van het net (kromme van JACOBI) een kromme van den graad $3(n-1)$, met dubbelpunt in P. De meetkundige plaats (E) heeft derhalve in P een $3(n-1)$-voudig punt; zij is dus van den graad $(4n-5)$. In elk snijpunt van (E) met a heeft een c^n een dubbelpunt D, waarvan een der raaklijnen d door P gaat. Dus is de meetkundige plaats $(D)_P$ der dubbelpunten, waarvan een der raaklijnen door P gaat, een kromme van den graad $(4n-5)$, die in P een dubbelpunt heeft. Een rechte door P bevat dus nog $(4n-7)$ punten D; *elke rechte is dus dubbelpuntsraaklijn voor* $(4n-7)$ *nodale krommen.*

Op een rechte l bepalen de raaklijnen d der nodale krommen, waarvan het dubbelpunt op a ligt, een symmetrische verwantschap (L, L'); haar kenmerkend getal is blijkbaar $(4n-5)$. Het snijpunt van a en l vervangt twee coïncidenties, want de c^n, welke daar een dubbelpunt heeft, bepaalt twee punten L, die ieder met het overeenkomstige punt L' samenvallen. De overige coïncidenties worden geleverd door samengevallen raaklijnen d, d'. *Dus is de meetkundige plaats* (C) *der keerpunten* (cuspidaalkromme) *van* Γ *een kromme van den graad* $4(2n-3)$.

13. De krommen $(D)_P$ en $(D)_Q$, zie § 12, hebben de $(4n-7)$ punten D gemeen, waarvoor PQ een der raaklijnen is. De overige $(4n-5)^2 - (4n-7) = 16n^2-44n+32$ snijpunten zijn dubbelpunten van krommen c^n, waarvan de lijnen d en d' door P en Q gaan.

Wij beschouwen nu het stelsel der nodale c^n, waarvan een raaklijn d door P gaat. De paren van raaklijnen d, d' bepalen op een rechte l een verwantschap (L, L'). Elke straal d is raaklijn voor $(4n-7)$ krommen; met zijn doorgang L komen dus $(4n-7)$ punten L' overeen. Door L' gaan $(16n^2-44n+32)$ raaklijnen d'; evenzoovele punten L zijn aan L' toegevoegd. De coïncidenties van (L, L') vormen twee groepen; de eerste bevat de $(4n-5)$ op l gelegen punten D, waarvoor d door P gaat. De overige ontstaan door samenvallen van d' met d; *de raaklijnen in de keerpunten van den complex omhullen dus een kromme van de klasse* $(16n^2-44n+30)$.

14. Aan elke nodale c^n, waarvan het dubbelpunt D op a ligt, voegen we haar raaklijnen d, d' toe, en beschouwen de figuur welke door die projectieve stelsels wordt voortgebracht. Daar de c^n door een punt P een net vormen, gaan door P $3(n-1)$ nodale krommen van het bedoelde stelsel. De index van het stelsel $[d, d']$ is, zooals boven bleek, $(4n-5)$. Tot de voortgebrachte figuur behoort de rechte a zesmaal. Dus is de graad van de meetkundige plaats der punten

E, welke c^n nog met d,d' gemeen heeft, een kromme van den graad $n(4n-5)+6(n-1)-6=4n^2+n-12$.

Voor $n=3$ vindt men hiervoor 27; blijkbaar bestaat (E) dan uit 27 rechten. Heeft Γ zes basispunten, dan wordt deze uitkomst als volgt bevestigd. Elke c^2 door 5 basispunten snijdt a in twee punten D; de rechten, die deze punten met het 6e basispunt verbinden, vormen ieder met c^2 een c^3 van Γ, en behooren tot (E); op deze wijs vindt men 12 rechten. De verbindingslijn b van twee basispunten snijdt a in een punt D, dat met de overige vier basispunten een c^2 bepaalt; de 15 rechten b behooren blijkbaar ook tot (E).

De kromme (E) snijdt a in $(4n-7)$ groepen van $(n-3)$ punten E, afkomstig van de nodale krommen, die a tot dubbelpuntraaklijn hebben. In elk der overige snijpunten heeft een nodale c^n een driepuntige aanraking met een van haar raaklijnen d. Hieruit volgt, dat *de meetkundige plaats* (F) *der flecnodaalpunten een kromme van den graad* $(20n-33)$ *is.*

In het boven beschouwde geval $n=3$ bestaat deze figuur uit zes kegelsneden en vijftien rechten.

15. De dubbelpuntsraaklijnen d,d' der nodale krommen van een net omhullen een kromme van de klasse $3(n-1)(2n-3)$[1]. Heeft het net een basispunt B, dan is er een c^n, die in B een dubbelpunt bezit. Door B gaan dan $3(n-1)(2n-3)-6$ raaklijnen d van nodale krommen, waarvan het dubbelpunt niet in B ligt. Om dit in te zien, beschouwen wij een net van kubische krommen met 7 basispunten. Door het basispunt B gaan nu geen raaklijnen d van eigenlijke nodale krommen. Maar de rechte, die B met een ander basispunt B' verbindt, vormt met de c^2 door de overige basispunten een binodale c^3; de rechte BB' vervangt dus twee raaklijnen d. Voor $n=3$ heeft men $3(n-1)(2n-3)=18$; daar de 6 rechten BB' 12 raaklijnen d vervangen, zijn de raaklijnen d der nodale c^3, die in B haar dubbelpunt heeft, ieder driemaal in rekening te brengen.

Wij beschouwen nu het stelsel der nodale krommen c^n, die een van hun raaklijnen d door P zenden. Elke straal door P is raaklijn d voor $(4n-7)$ krommen (§ 12) en wordt door die krommen nog in $(4n-7)(n-3)$ punten G gesneden. Als basispunt van een tot Γ behoorend net ligt P op $(6n^2-15n+3)$ raaklijnen d van nodale krommen, die door P gaan; dus heeft de meetkundige plaats (G) in P een $(6n^2-15n+3)$-voudig punt en is bijgevolg van den graad $(6n^2-15n+3)+(4n-7)(n-3)=10n^2-34n+24$.

[1]) Zie b.v. mijn mededeeling „*Over netten van algebraïsche vlakke krommen*" (Verslagen XIII, p. 710).

De verwantschap (MD, MG) heeft tot kenmerkende getallen $(4n-5)(n-3)$ en $(10n^2-34n+24)$; de straal MP vervangt $(4n-7)(n-3)$ coïncidenties. Daar de overige afkomstig zijn van coïncidenties $D \equiv G$, volgt hieruit, dat *de inflexieraaklijnen der flecnodaalpunten een kromme van de klasse* $(10n^2-32n+18)$ *omhullen.*

16. Zij de complex gegeven door de vergelijking

$$\alpha A + \beta B + \gamma C + \delta D = 0.$$

Duidt men de afgeleide van A naar x_k door A_k aan, dan volgt uit de vergelijkingen

$$\alpha A_k + \beta B_k + \gamma C_k + \delta D_k = 0 \quad (k = 1, 2, 3)$$

dat een willekeurig punt dubbelpunt is van één c^n, tenzij voldaan wordt aan

$$\left\|\begin{matrix} A_1 & B_1 & C_1 & D_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 & D_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 & D_3 \end{matrix}\right\| = 0.$$

De bedoelde uitzonderingspunten K (*kritieke punten*) zijn dus de gemeenschappelijke punten van de vier krommen van Jacobi behoorende bij de netten $\alpha = 0$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$, $\delta = 0$.

Tot de doorsneden van $|A_k B_k C_k| = 0$ met $|B_k C_k D_k| = 0$ behooren de punten, waarvoor men heeft

$$\left\|\begin{matrix} B_1 & B_2 & B_3 \\ C_1 & C_2 & C_3 \end{matrix}\right\| = 0$$

en deze liggen niet op de twee andere krommen J. Aan de laatste betrekking wordt blijkbaar voldaan door $2^2(n-1)^2 - (n-1)^2 = 3(n-1)^2$ punten; dus bedraagt het aantal *kritieke punten* $3^2(n-1)^2 - 3(n-1)^2$ of $6(n-1)^2$.

17. Als Γ een basispunt B heeft, dan is dit, als basispunt van elk net van Γ, dubbelpunt van de krommen J, vervangt dus *vier* punten K. *Het aantal kritieke punten van een complex met b basispunten bedraagt dus* $6(n-1)^2-4b$.

Elk punt K is dubbelpunt van ∞^1 krommen, die tot een bundel vereenigd zijn, dus keerpunt van *twee* krommen; de keerpuntsraaklijnen zijn de dubbelstralen der involutie gevormd door de paren d, d'. Dus is K *dubbelpunt van de meetkundige plaats* (C) *der keerpunten.*

Alle c^n door een willekeurig punt P vormen een net, N. De

kromme J van N heeft een dubbelpunt in B en gaat door alle punten K; immers door B gaat één c^n van den door K bepaalden bundel van nodale krommen. De krommen (C) en J hebben in elk punt K twee punten gemeen; verder snijden zij elkaar in de $12(n-1)(n-2)$ keerpunten van N; de overige snijpunten vindt men in B. Uit $4(2n-3)(3n-3)-2[6(n-1)^2-4]-12(n-1)(n-2)=8$ blijkt nu, dat de *kromme (C) in B een viervoudig punt heeft.*

Nu is B dubbelpunt voor alle c^n van een bundel, dus keerpunt van twee c^n; hieruit volgt, dat elke der beide keerpuntsraaklijnen door twee takken van (C) wordt aangeraakt.

Elk punt K is flecnodaalpunt voor *vijf* c^n. Om dit in te zien, beschouwen wij de kromme, die ontstaat als men aan elke nodale c^n van den bundel (K) haar raaklijnen d, d' toevoegt. De daardoor voortgebrachte c^{n+2} heeft met een rechte d slechts $(n-3)$ buiten K gelegen punten gemeen; dus gaat c^{n+2} vijfmaal door K.

De meetkundige plaats (F) der flecnodaalpunten gaat dus vijfmaal door elk der kritieke punten.

De meetkundige plaats J der dubbelpunten in het net N, dat door een willekeurig punt P uit Γ wordt afgezonderd, heeft met (F) in elk punt K vijf doorsneden. Verder hebben zij de $3(n-1)(10n-23)$ flecnodaalpunten [1]) van N gemeen; de overige snijpunten liggen in de b basispunten. Uit $3(n-1)(20n-33)-5[6(n-1)^2-4b]-3(n-1)(10n-23)=20b$ blijkt, dat *de kromme F tienmaal door elk der basispunten gaat.*

De inflexieraaklijnen f der vijf c^n, die in B een flecnodaalpunt hebben, raken ieder twee der takken aan.

18. De krommen (C) en (F) hebben in de kritieke punten K en de basispunten B van Γ $10[6(n-1)^2-4b]+40b$, dus $60(n-1)^2$ punten gemeen. Elk der overige $(20n-33)(8n-12)-60(n-1)^2$ snijpunten is een keerpunt met een vierpuntige raaklijn en tevens tweemaal als flecnodaalpunt in rekening te brengen. *In Γ komen dus* $(50n^2-192n+168)$ *keerpunten met vierpuntige raaklijn voor.*

Heeft men $n=3$, $b=6$, dan zijn deze bijzondere krommen gemakkelijk aan te wijzen. Elke rechte BB' is raaklijn van twee kegelsneden door de overige vier basispunten; door elk punt B gaan twee raaklijnen naar de kegelsnede der overige vijf basispunten. In het geheel vindt men dus $15 \times 2 + 6 \times 2 = 42$ figuren (c^2, c^1), die aan de vraag voldoen.

---

1) N. bl. 872.

De raaklijnen in een flecnodaalpunt zullen wij door f en d aanwijzen; f duidt de inflexieraaklijn aan. Wij zullen den index van het stelsel $[d]$ bepalen.

De kromme $(D)_P$, welke de dubbelpunten bevat, die een van hun raaklijnen door P zenden (§ 12), gaat door de punten K en tweemaal door de punten B. Met (F) heeft zij, buiten die punten om, $(4n-5)(20n-33)-30(n-1)^2$ of $50n^2-172n+135$ doorsneden. Evenveel raaklijnen f en d gaan door P. Het aantal rechten f bedraagt, volgens § 15, $(10n^2-32n+18)$, dus heeft $[d]$ tot index $(40n^2-140n+117)$.

Om de meetkundige plaats van de punten G te vinden, welke elke flecnodale c^n met haar raaklijn d gemeen heeft, beschouwen wij het voortbrengsel der projectieve stelsels $[c^n]$ en $[d]$. Hun indices zijn $3(n-1)(10n-23)$, d. i. het aantal flecnodale c^n in een net, en $(40n^2-140n+117)$. In aanmerking nemend, dat de kromme (F) driemaal tot de voortgebrachte figuur behoort, vindt men voor den graad van (G) $3(n-1)(10n-23)+n(40n^2-140n+117)-3(20n-33)$ of $(40n^3-110n^2-42n+168)$.

Beschouwen wij nu de verwantschap (MF, MG). De rechten d door M leveren ieder $(n-3)$ coïncidenties; het aantal der overige bedraagt $(20n-33)(n-3)+(40n^3-110n^2-42n+168)-(40n^2-$ $-140n+117)(n-3)=170n^2-672n+618$.

Tot de hierdoor aangewezen coïncidenties $F\equiv G$ behooren vooreerst de keerpunten met raaklijn t_4; de overige zijn, in paren, afkomstig van nodale krommen met twee inflexieraaklijnen f. Hun aantal bedraagt dus $\frac{1}{2}[(170n^2-672n+618)-(50n^2-192n+168)]$; *de complex bevat* $(60n^2-240n+225)$ *krommen met een fleflecnodaalpunt.*

In het geval $n=3$, $b=6$ vindt men hiervoor 45. Blijkbaar is elke der tot Γ behoorende driezijden als een figuur met drie fleflecnodaalpunten te beschouwen.

19. Op gelijksoortige wijze als in N § 5, 13, 14 kan men nagaan hoe vaak een basispunt B van den complex raakpunt is van een bijzondere raaklijn. Men vindt dan vooreerst, dat B raakpunt R_5 is van *tien* raaklijnen t_5. Verder blijkt achtereenvolgens, dat B is raakpunt R_4 van $(n-5)(n+16)$ raaklijnen $t_{4,2}$, raakpunt R_3 van $3(n-5)(n+6)$ raaklijnen $t_{3,3}$ en van $2(n-5)(n-6)(n+6)$ raaklijnen $t_{3,2,2}$, raakpunt R_2 van $2(n-5)(3n+8)$ raaklijnen $t_{2,4}$ van $3(n-5)(n-6)(3n+8)$ raaklijnen $t_{2,3,2}$ en van $\frac{2}{3}(n-5)(n-6)(n-7)(3n+8)$ raaklijnen $t_{2,2,2,2}$.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer C. H. SLUITER over: *„De invloed der hydratatie en der afwijkingen van de ideale gaswetten in waterige zoutoplossingen op het stol- en kookpunt".*

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

Wanneer men de „irrationaliteitscoefficient (factor i) volgens VAN 'T HOFF", van goede electrolyten op de bekende wijze met de telephoonbrug van KOHLRAUSCH voor verschillende verdunningen bepaalt uit de formule $i = 1 + (n-1)\,\alpha$, waarin n het aantal ionen, dat één molecuul kan leveren en α de dissociatiegraad $= \frac{\Lambda v}{\Lambda_\infty}$ voorstelt, ($\Lambda =$ aequivalent geleidingsvermogen), dan blijkt deze met toenemende verdunning vrij regelmatig aan te groeien, totdat de theoretische grens ongeveer bereikt is.

Tracht men langs andere wegen, n.l. door meting der stolpuntsdaling of der kookpuntsverhooging der oplossingen, de waarde van i te benaderen volgens de formule:

$$i = \frac{\text{Waargenomen Stolp. dl. of kookp. verh.}}{\text{Molekulaire Stolp. dl. of kookp. verh.} \times c'}$$

waarin c' het aantal grammol. zout per 1000 gr. water voorstelt, dan blijken de aldus gevonden waarden, vooral bij geconcentreerde oplossingen, zeer slecht met de eerstgenoemden overeen te stemmen.

Tweeërlei oorzaken kunnen voor deze afwijkingen worden aangevoerd. Ten eerste de hydratatie der zoutmoleculen en van hun ionen, waardoor een gedeelte van het water als oplosmiddel onwerkzaam gemaakt is. Zoodoende zal in de laatste formule voor c' een kleinere waarde gebruikt worden, dan wanneer men werkelijk het zout op 1000 gr. oplosmiddel had betrokken. De berekende waarde van i zal dus grooter zijn dan zonder hydratatie het geval zou zijn. Bij hooge concentraties zal de hoeveelheid als hydraatwater onttrokken oplosmiddel grooter zijn dan bij kleine concentraties, zoodat de invloed op i in het eerste geval het grootst zal zijn. Tevens zullen sterk gehydrateerde zouten zooals $MgCl_2$ en $CaCl_2$ grooter verschillen van i vertoonen, dan weinig gehydrateerden, zooals NaCl en KCl.

De tweede oorzaak der afwijkingen ligt in de betrekkelijke toepasbaarheid der zoogenaamde „ideale gaswetten". Wanneer de invloed der factoren a en b volgens VAN DER WAALS op de gasdrukking ook geldt voor de osmotische drukking der oplossingen, dan zullen hun stol- en kookpunten daar eveneens door beïnfluenceerd worden. Men mag zoutoplossingen vergelijken met gassen van hoog moleculair

gewicht, daar de massa der gehydrateerde deeltjes betrekkelijk groot zal zijn. Bij concentraties van ongeveer één grammol. per L. mag men dan verwachten, dat de factor b (volumen der deeltjes) een sterker invloed uitoefent dan de factor a (evenredig met de onderlinge aantrekking der deeltjes). De osmotische drukking, dus ook i, zal dan grooter zijn, dan men zonder die factoren verwachten zou. Bij deze groote concentraties werken de hydratatie en de laatstgenoemde omstandigheid dus in dezelfde richting op i.

Wanneer bij kleinere concentraties a de overhand krijgt, zal de osmotische drukking, dus ook i, kleiner worden, dan volgens de ideale gaswetten het geval zou zijn. Nu is het in het algemeen de vraag of a behalve den invloed van b ook dien van de hydratatie bij een of ander zout kan overwinnen, zoodat i werkelijk kleiner wordt, dan zonder één dezer storende factoren het geval zou zijn.

Bij de bepaling van Λ hebben we alleen te maken met het aantal ionen dat in een zeker volumen der oplossing aanwezig is, zoodat genoemde storende factoren hier geen invloed uitoefenen op de berekening van i. De verhouding $\frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$ geeft dus de werkelijke waarde van i aan, wanneer V de reciproke waarde van het aantal grammol. per 1000 cc. oplossing voorstelt.

In hoeverre deze overwegingen in overeenstemming zijn met de uitkomst van i bij NaCl, KCl, $MgCl_2$ en $CaCl_2$ heb ik trachten na te gaan door meting van Λ, stolpuntsdaling en kookpuntsverhooging bij gelijke concentraties en temperaturen. De inrichting der proeven liet niet toe directe bepalingen bij gelijke concentraties te doen. Daarom heb ik door graphische interpolatie deze waarden van i zoo goed mogelijk benaderd. Feitelijk moest ik Λ bij de stol- en kookpunten der oplossingen bepalen, inplaats van bij 0° en 100°, zooals ik gedaan heb. Daar de verandering van i met de temperatuur echter zeer langzaam is, zou deze correctie niet opwegen tegen de onnauwkeurigheden, welke dan door de groote experimenteele moeilijkheden zouden ontstaan.

Ook heb ik mij bezig gehouden met de berekening van i uit verzadigde dampspanningsbepalingen der zoutoplossingen, waarbij men dezelfde afwijkingen kan verwachten als bij de dynamische bepalingen. Ondanks uitvoerige en tijdroovende proefnemingen is het mij niet mogen gelukken langs dezen weg uitkomsten te verkrijgen, die nauwkeurig genoeg waren om bovenbedoelde waarden van i te contrôleeren. Als resultaat wil ik hiervan slechts mededeelen, dat i, tot op één decimaal nauwkeurig bepaald, langs statischen en dynamischen weg dezelfde uitkomsten opleverde.

In het „*Chemisch Weekblad*" (1915) zal een meer uitvoerige beschrijving verschijnen der door mij gebezigde toestellen, en de aangebrachte correcties voor de berekening van i, terwijl daar tevens de overeenkomst en de afwijkingen van mijn uitkomsten met die van andere waarnemers zal worden besproken.

De volgende punten van meer algemeen belang wensch ik hier te behandelen.

De wijze waarop het geleidingsvermogen van het bij de Δ bepalingen gebruikte water in rekening wordt gebracht, geschiedt gewoonlijk door het specifiek geleidingsvermogen van het water met de verdunning der oplossing, in *cc.* uitgedrukt, te vermenigvuldigen. Deze empirische methode houdt echter geen rekening met den stand van het sleepcontact op de meetbrug. De volgende afleiding moge echter aantoonen, dat deze stand een sterken invloed op de aan te brengen correctie uitoefent. Zij:

W_O = weerstand der *oplossing*.
W_B = vergelijkingsweerstand op de *bank*.
W_W = weerstand van het „geleidings*water*".
W = gecorrigeerde weerstand der oplossing, voor het geval, dat het water een oneindig grooten weerstand bezat.

Neemt men aan, dat het geleidingsvermogen van het water onafhankelijk is van den aard der oplossing (zooals bij neutrale zouten zeker wel het geval zal zijn), dan heeft men:

$$\frac{1}{W_W}+\frac{1}{W}=\frac{1}{W_O} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W}=\frac{1}{W_O}-\frac{1}{W} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Wanneer men de stukken van de meetdraad, als de oplossing ingeschakeld is, a en b noemt en die, als alleen het water ingeschakeld is, c en d, dan heeft men:

$$\frac{W_O}{W_B}=\frac{b}{a} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W_O}=\frac{a}{b}\times\frac{1}{W} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

en

$$\frac{W_W}{W_B}=\frac{d}{c} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W_W}=\frac{c}{d}\times\frac{1}{W_B}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Substitutie van (2) en (3) in (1) geeft:

$$\frac{1}{W}=\frac{1}{W_B}\left(\frac{a}{b}-\frac{c}{d}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Stelt men x de correctie naar links, dus de vermindering van a, welke aangebracht moet worden voor het geval dat het water een oneindig grooten weerstand had, dan vindt men op een dergelijke wijze:

$$\frac{1}{W}=\frac{a-x}{b+x}\times\frac{1}{W_B}\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (5)$$

Substitutie van (4) in (5) geeft:

$$\frac{a-x}{b+x}=\frac{a}{b}-\frac{c}{d} \text{ of } \frac{a-x}{b+x}=\frac{ad-bc}{bd}, \text{ zoodat } x=\frac{b^2c}{d(a+b)-bc}.$$

Zij $L=a+b=c+d=$ lengte der meetdraad en verwaarloost men bc ten opzichte van dL, dan wordt: $x=c\times\frac{b^2}{Ld}=c\times\frac{b^2}{L(L-c)}$.

Verwaarloost men hierin weer Lc ten opzichte van L^2, dan heeft men:

$$x=c\times\left(\frac{b}{L}\right)^2.$$

Hoe verder naar rechts het sleepcontact staat, des te kleiner zullen de aan te brengen correcties dus zijn. Bij mijn metingen werd W_B, steeds zóó gekozen, dat b zoo klein mogelijk was, zonder dat de telephoonminima onscherp werden. Geen enkele andere waarnemer schijnt deze correctie op deze wijze te hebben aangebracht, wat bij groote verdunningen een verschil van ettelijke procenten in de waarde van Λ kan opleveren. Wanneer men hun uitkomsten van Λ dan ook graphisch voorstelt als functie van de logarithme van de verdunning, dan vertoonen de krommen in de buurt van $V=2000$ en hooger dikwijls zeer eigenaardige bochten, waardoor soms de grafische benadering van Λ_∞ onmogelijk wordt. De uit mijn uitkomsten afgeleide krommen schijnen echter alle asymptotisch met een lijn evenwijdig aan de verdunningsas te loopen, zooals de theorie eischt.

De benadering van Λ_∞ is toch, vooral bij 100°, tamelijk onzeker, daar bij zeer groote verdunningen ook de boven behandelde correctiemethode voor het geleidingswater faalt. Om vergelijkbare resultaten te verkrijgen heb ik de empirische methode van Bredig[1]) en van Noyes[2]) toegepast, waarbij $\Lambda_\infty=\Lambda_{1000}+2{,}5\,N$ bij 25° wordt gesteld ($N=$ product der waardigheden van anion en kation). De coëfficient van N heb ik bij 0° zooveel kleiner en bij 100° zooveel grooter gekozen, als de proportioneele af- en toename van Λ_{1000} bij die temperaturen bedraagt.

Bij de metingen bij 100°, die in een stoombad werden uitgevoerd, terwijl de oplossing onder een druk van 3 atm. stond om dampontwikkeling aan de electroden te voorkomen, moest een correctie voor den invloed van den barometerstand op de stoomtemperatuur worden aangebracht. Daartoe werd de temperatuurscoëfficient van Λ

[1]) Zs. phys. Chem. **13**. 191. (1894).

[2]) Technol. Quart. **17**. 293 (1904).

bij de verschillende zouten, zoools die door JONES[1]) tusschen 0° en 65° bepaald is, gebruikt met een proportioneele verandering tot 100°.

Hier volgen de aldus gecorrigeerde uitkomsten van i bij verschillende verdunningen (V) bij 0° en bij 100°. Voor elke meting werd de concentratie bij 15° afzonderlijk vastgesteld, dus eventueele fouten

V	Λ0°	*i*0°	Λ100°	*i*100°	Λ0°	*i*0°	Λ100°	*i*100°
	Natriumchloride				*Kaliumchloride.*			
1	48.41	1.7191	219.3	1.6094	63.83	1.7773	267.1	1.6704
2	51.53	1.7656	242.4	1.6736	66.41	1.8089	286.9	1.7201
4	54.28	1.8063	260.7	1.7244	68.69	1.8366	306.4	1.7686
10	57.72	1.8576	283.1	1.7868	71.50	1.8709	329.2	1.8262
20	60.04	1.8921	298.8	1.8305	73.52	1.8954	343.8	1.8628
40	61.81	1.9183	315.2	1.8760	75.44	1.9187	361.3	1.9067
100	63.47	1.9430	331.5	1.9210	77.46	1.9432	374.1	1.9389
400	65.32	1.9703	346.3	1.9625	79.63	1.9699	385.9	1.9685
1000	65.82	1.9777	351.8	1.9777	80.61	1.9817	391.0	1.9813
2000	66.04	1.9811	355.0	1.9865	81.00	1.9865	392.7	1.9856
∞	67.32	2	359.8	2	82.11	2	398.5	2
	Magnesiumchloride.				*Calciumchloride.*			
1	68.02	2.0552	306.2	1.8860	76.33	2.1128	326.2	1.9356
2	77.03	2.1950	373.8	2.0816	85.02	2.2392	394.3	2.1308
4	85.71	2.3296	430.3	2.2452	93.10	2.3570	445.7	2.2786
10	96.50	2.4970	491.9	2.4234	103.2	2.5042	506.1	2.4518
20	104.4	2.6196	534.4	2.5462	110.5	2.6108	546.2	2.5668
40	110.6	2.7156	567.2	2.6416	116.8	2.7030	587.8	2.6838
100	117.0	2.8152	611.8	2.7702	123.8	2.8048	621.9	2.7838
400	123.3	2.9126	657.1	2.9016	131.3	2.9144	664.5	2.9060
1000	125.9	2.9532	675.0	2.9532	134.2	2.9562	682.1	2.9566
2000	127.1	2.9716	680.5	2.9690	135.0	2.9680	686.2	2.9680
∞	128.9	3	691.1	3	137.2	3	697.4	3

[1]) Carnegie Inst. of Washington, publ. **170** (1912).

door uitpipetteeren en bij laten vloeien in het meetvat werden vermeden.

De stolpuntsdalingen werden bepaald volgens de methode van ROBERTSON en WALKER [1]), waarbij correcties voor den invloed der straling en der traagheid, waarmee de temperatuurs-uitwisseling plaats heeft, vervallen. De uit het ijs-zoutoplossingmengsel afgehevelde vloeistof werd snel op kamertemperatuur gebracht en getitreerd. De thermometer in het DEWARsche vat bleef geruimen tijd constant, wanneer dit vat behoorlijk met ijs omgeven was.

De concentraties zijn alle betrokken op een temperatuur van 15°.

Voor de berekening van het aantal grammol. per 1000 gr. water werd de formule $c' = \frac{1000\,c}{1000\,d - cM}$ gebruikt, waarin c de direct door titratie bepaalde concentratie, d het S. G. der oplossing en M het moleculair gewicht van het zout voorstelt.

Ter berekening van i werd voor de moleculaire verlaging in 1000 cc water de theoretische waarde 1,855° gekozen.

We hebben dan $i = \frac{t}{1,855\,.\,c'}$, wanneer t de stolpuntsdaling is.

De graphische voorstelling, waarin t als functie van de concentratie wordt voorgesteld, levert voor NaCl en KCl nagenoeg rechte lijnen op, terwijl die voor $MgCl_2$ en $CaCl_2$ een zwakke kromming naar boven bij de grootere concentraties vertoonen.

De waarden van i vertoonen bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ een minimum voor $c = \pm 0,2$, terwijl hier ook, in tegenstelling met de berekening uit Δ, die van $MgCl_2$ grooter zijn dan die van $CaCl_2$. Ook is het verschil tusschen NaCl en KCl hier kleiner, dan uit de Δ bepalingen volgde.

De betrouwbaarste waarnemingen van andere onderzoekers vallen voor NaCl en KCl grootendeels goed met die van mij samen, terwijl die voor $MgCl_2$ en $CaCl_2$ naar beide zijden afwijkingen vertoonen van hoogstens 2 $^0/_0$ der waarde van t volgens de graphische voorstelling.

De kookpuntsbepalingen werden uitgevoerd in metalen, van binnen verzilverde vaten, omgeven door een stoommantel. Ter vermijding van correcties voor den barometerstand werd steeds een tweede vat met zuiver water gekookt onder volkomen dezelfde omstandigheden als waaronder dat met de zoutoplossing kookte. Verwisseling der thermometers in beide vaten kon zonder gevaar voor ontsnapping van damp plaats hebben door plaatsing dezer thermometers in een

[1]) Proc. Royal Soc. **24**, 363 (1902).

c'	Stolp. dl. t	$i = \frac{t}{1.855c'}$
Natriumchloride.		
0.9539	3.180°	1.797
0.6224	2.095	1.814
0.4011	1.361	1.829
0.3772	1.283	1.833
0.1702	0.586	1.857
0.1501	0.518	1.861
0.04014	0.142	1.91
0.03042	0.109	1.93
0.01161	0.042	1.95
Magnesiumchloride.		
0.9583	6.063°	3.410
0.9795	4.726	3.185
0.7078	4.033	3.072
0.5322	2.847	2.883
0.4889	2.577	2.841
0.3852	1.972	2.759
0.2280	1.146	2.710 [1]
0.1917	0.964	2.711
0.08023	0.408	2.741
0.03135	0.163	2.80
0.01352	0.074	2.95

c'	Stolp. dl. t	$i = \frac{t}{1.855c'}$
Kaliumchloride.		
0.9486	3.201°	1.819
0.7964	2.696	1.821
0.6120	2.078	1.830
0.5016	1.710	1.838
0.3047	1.051	1.859
0.1571	0.549	1.884
0.07565	0.269	1.918
0.02283	0.082	1.94
0.01301	0.047	1.95
Calciumchloride.		
1.0092	5.966°	3.188
0.8156	4.494	2.970
0.6285	3.243	2.782
0.4840	2.401	2.674
0.3422	1.645	2.590
0.2992	1.424	2.565
0.1968	0.933	2.556 [1]
0.1384	0.664	2.586
0.07150	0.354	2.669
0.03555	0.181	2.74
0.01297	0.070	2.91
0.00611	0.034	3.0

dunwandig buisje met kwik. Deze buisjes stonden in beide vaten even diep in de vloeistof, zoodat ook geen correctie voor den hydrostatischen druk behoefde aangebracht te worden. Door verlenging van de koelbuis tot onder in het kookvat werd vermeden, dat het koudere terugvloeiende water een invloed op den thermometerbol

[1] Minimumwaarde van i.

had. Kookvertraging werd bestreden door 200 gr. gezuiverde glasgranaten en 10 zilveren tetraëders in elk vat. Een correctie op de concentratie werd aangebracht voor het door verdamping aan de oplossing onttrokken water. Door proefneming werd deze bepaald op 0,2°/₀ der concentratie, wanneer zich 250 cc vloeistof in het vat bevond. De concentratie werd zoowel vóór als na het koken bepaald en leverde dan geen meetbare verschillen op. De noodige schaalcorrecties op den thermometer werden aangebracht. De berekening van c' uit c werd als boven uitgevoerd. Ook hier zijn deze grootheden betrokken op een temperatuur van 15°.

De graphische voorstelling, waarin weer t als functie van c werd aangebracht, doet zien, dat de zwak gebogen krommen voor NaCl en KCl bijna samenvallen, waarbij NaCl nu iets hooger valt dan KCl. Evenals bij de stolpunten valt $MgCl_2$ weer hooger dan $CaCl_2$.

Bij de berekening van i werd weer voor de moleculaire kookpuntsverhooging in 1000 cc water de theoretische waarde 0,52° gekozen. De waarden van i vertoonen nu bij alle zouten een minimum, bij NaCl en KCl voor $c' = \pm 0,3$ en bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ voor $c' = \pm 0,2$.

De uitkomsten van andere onderzoekers vertoonen bij graphische voorstelling, ook onderling, veel sterker verschillen, dan bij de stolpuntsdalingen. Gewoonlijk liggen de door mij gevonden waarden lager, waarschijnlijk ten gevolge van kookvertraging bij metingen in glazen apparaten volgens Beckmann. Goede relatieve overeenkomst vertoonen mijn waarnemingen met die van Smits [1]), hoewel deze waarnemer ondanks metalen kookvaten steeds iets hoogere waarden vond. Gedeeltelijk zijn deze kleine verschillen waarschijnlijk te wijten aan de correctie van c' voor het verdampte water, welke Smits niet schijnt te hebben aangebracht. Hier volgen mijn uitkomsten.

Ter vergelijking der hier verkregen uitkomsten heb ik i uit de stol- en kookpunten graphisch voorgesteld als functie van c.

Hieruit heb ik de waarden van i bij dezelfde concentraties, als waarbij Δ bepaald is, geïnterpoleerd. Deze waarden worden hier voorgesteld door i'. De derde decimaal van i' is echter zeer onzeker tengevolge van de sterke bochten in de buurt der minima, welke de aldus verkregen krommen vertoonen. Uit de verschillen van de langs dynamischen weg berekende waarden van i' en die van i uit Δ bij overeenstemmende temperaturen kunnen we de in den aanvang vermelde overwegingen met een voldoende nauwkeurigheid toetsen. Hieruit blijkt dan het volgende:

Bij 0° is i' steeds grooter dan i en neemt het verschil regelmatig

[1]) Zs. phys. Chem. **39**, 385 (1901).

c'	Kk.p. verh. t	$i = \frac{t}{0.52\,c'}$	c'	Kk.p. verh. t	$i = \frac{t}{0.52\,c'}$
Natriumchloride.			*Kaliumchloride.*		
1.0342	0.950°	1.767	1.0263	0.932°	1.748
0.7729	0.694	1.726	0.7751	0.686	1.703
0.5147	0.454	1.697	0.5106	0.445	1.675
0.3532	0.310	1.688	0.3482	0.301	1.663 [1]
0.2601	0.228	1.686 [1]	0.2622	0.227	1.664
0.1721	0.153	1.710	0.1703	0.148	1.670
0.0962	0.089	1.78	0.1053	0.094	1.72
0.05128	0.049	1.84	0.05619	0.052	1.78

c'	Kk.p. verh. t	$i = \frac{t}{0.52\,c'}$	c'	Kk.p. verh. t	$i = \frac{t}{0.52\,c'}$
Magnesiumchloride.			*Calciumchloride.*		
1.0151	1.633°	3.094	1.0052	1.562°	2.988
0.7698	1.116	2.785	0.7499	1.054	2.704
0.5146	0.672	2.510	0.5101	0.657	2.477
0.3551	0.435	2.356	0.3482	0.421	2.326
0.2558	0.304	2.282 [1]	0.2528	0.298	2.264 [1]
0.1671	0.199	2.286	0.1712	0.202	2.270
0.0946	0.115	2.34	0.0972	0.117	2.32
0.04832	0.060	2.39	0.05183	0.064	2.37

met de concentratie toe (bij KCl zijn kleine schommelingen in de derde decimaal, dus binnen de waarnemingsfouten). Bij het meest gehydrateerde zout, n.l. $MgCl_2$, is de toename van $i'-i$ het sterkst; dan volgt $CaCl_2$, dan NaCl, terwijl het zwakst gehydrateerde KCl de minste toename van $i'-i$ vertoont. Bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ schijnt de factor b in de groote concentraties de overhand te hebben, want daarbij is de afname van $i'-i$ met de verdunning veel sterker dan bij NaCl. Bij geen enkel zout krijgt de factor a zoo sterk de overhand, dat ook de invloed der hydratatie overwonnen wordt.

Bij 100° daarentegen wordt bij alle zouten $i'-i$ wel eens negatief, zoodat de invloed van a daar sterker is dan die van b en de hydratatie samen. Bij NaCl en KCl vertoont $i'-i$ zelf een minimum,

[1]) Minimumwaarde van i

C Grammol. p. L. oplossing	*i* uit Λ bij 0°	*i'* uit stolpunt	*i'*—*i* bij 0°	*i* uit Λ bij 100°	*i'* uit kookpunt	*i'*—*i* bij 100°
			Natrium-chloride			
1.000	1.719	1.795	0.076	1.609	1.764	0.155
0.750	1.742	1.807	0.065	1.642	1.725	0.083
0.500	1.766	1.821	0.055	1.674	1.697	0.023
0.250	1.806	1.846	0.040	1.724	1.687	0.037
0.100	1.858	1.884	0.026	1.787	1.776	—0.011
0.050	1.892	1.905	0.013	1.831	1.840	0.009
			Kalium-chloride			
1.000	1.777	1.816	0.039	1.670	1.748	0.078
0.750	1.793	1.823	0.030	1.695	1.702	0.007
0.500	1.809	1.837	0.028	1.720	1.674	—0.046
0.250	1.837	1.869	0.032	1.769	1.665	—0.104
0.100	1.871	1.906	0.035	1.826	1.723	—0.103
0.050	1.895	1.928	0 033	1.863	1.784	—0.079
			Magnesium-chloride			
1.000	2.055	3.485	1.430	1.886	3.094	1.208
0.750	2.125	3.140	1.015	1.984	2.773	0.789
0.500	2.195	2.858	0.663	2.082	2.498	0.416
0.250	2.330	2.718	0.388	2.245	2.282	0.037
0.100	2.497	2.736	0.239	2.423	2.338	—0.085
0.050	2.620	2.780	0.160	2.546	2.390	—0.156
			Calcium-chloride			
1.000	2.113	3.195	1.082	1.936	3.006	1.070
0.750	2.176	2.913	0.737	2.033	2.719	0.686
0.500	2.239	2.684	0.445	2.131	2.470	0.339
0.250	2.359	2.562	0.205	2.279	2.264	—0.015
0.100	2.504	2.632	0.128	2.452	2.318	—0.134
0.050	2.611	2.710	0.099	2.567	2.373	—0.194

zoodat bij deze zouten in de kleinste concentraties de hydratatie het weer van a schijnt te winnen.

Bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ zijn de verschillen bij 100° kleiner dan bij 0° tengevolge van de geringere hydratatie dezer zouten bij hoogere temperatuur. Bij de kleinste concentraties neemt de overhand van a steeds toe, zoodat $i'-i$ ten slotte vrij sterk negatief wordt.

Doordat bij de berekening van i de keuze van Λ_∞ tamelijk willekeurig moest zijn, terwijl de moleculaire stolpuntsdalingen en kookpuntsverhoogingen ook niet direct bepaald konden worden tengevolge van dezelfde storende invloeden, als bij de onderzochte oplossingen optraden, kan ik de uitkomsten van $i'-i$ geen absolute waarde toekennen. De richting, waarin $i'-i$ met de concentratie verandert, zal echter dezelfde blijven bij een iets andere keuze der genoemde constanten. Deze richting en de snelheid, waarmee de verandering plaats heeft, kan ons echter juist eenig inzicht geven in de sterkte van den invloed der storende oorzaken, elk afzonderlijk. Voor een meer gedetailleerde discussie over dit punt moet ik weer verwijzen naar de meer uitvoerige verhandeling in het *Chemisch Weekblad* (1915).

Dec. 1914. *Chem. Lab. der Rijks H.B.S. te 's Hertogenbosch.*

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS en S. C. BOKHORST een mededeeling aan: „*Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor.*" III.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

I. *Dampspanningsbepalingen van den violetten fosfor.*

Bij het voorloopig onderzoek omtrent de dampspanning van den violetten fosfor vonden wij een dampspanningslijn met een knik bij ongeveer 450°, welk resultaat het bestaan van een overgangspunt, door JOLIBOIS [1]) bij ± 460 gevonden, scheen te bevestigen.

Om meerdere zekerheid omtrent het al of niet bestaan van dit overgangspunt te verkrijgen, moest nagegaan worden, of hier inderdaad twee takken konden worden gerealiseerd, die elkaar snijden. Het zou daartoe noodig zijn, ook een deel van de metastabiele verlengden aan weerskanten van het overgangspunt te bepalen en met dit doel voor oogen, werd tot het definitieve onderzoek overgegaan.

De voorloopige proeven waren verricht met een preparaat No. 1, dat

---

1) C. r **149**, 287 (1909); **151**, 382 (1910).

verkregen was door zuiveren witten fosfor met 0.1 $^0/_0$ J. gedurende 24 uur op ± 300° te verhitten. Dit preparaat was hard en broos, bezat een violette kleur en lichtte in het donker niet.

Van ditzelfde preparaat werd thans weer uitgegaan; het werd in een buis van moeilijk smeltbaar glas in vacuo gedurende 12 uur op 510°, dus boven het vermeende overgangspunt, verhit en daarna plotseling afgekoeld. De buis werd daarop gedurende eenige uren voor de helft in een bad op 200° verwarmd om den uit den damp neergeslagen witten fosfor in het koudere boveneinde van de buis te doen condenseeren. Na voorzichtige afkoeling werd de buis middendoor gesneden en de glasveer (druk-indicator) met de zoo verkregen rooden fosfor gevuld. Daarop werd de glasveer leeggepompt en gedurende een uur in een asbestmantel op ± 150 verhit, om zeker te zijn, dat alle lucht was uitgedreven, en vervolgens van onderen dichtgesmolten. Hooger dan 150° mocht niet worden verwarmd, omdat anders, zooals later bleek, door het wegpompen der meest vluchtige molecuulsoort uit den fosfor een groote verstoring van het innerlijk evenwicht plaats heeft, die eerst bij hoogere temperatuur op den duur wordt opgeheven.

Dat het langs dezen weg inderdaad gelukte alle lucht uit de glasveer te verwijderen, blijkt hieruit, dat na afloop der bepalingen geen noemenswaardige nulpuntsverandering van de glasveer kon worden geconstateerd.

De dampspanningen met dezen fosfor bepaald, lagen véél te hoog, hooger dan vroeger, en vertoonden voor de lagere temperaturen veel overeenkomst met die van den witten fosfor. Hieruit volgde, dat de witte fosfor niet voldoende uit het preparaat was verwijderd en om deze volledig weg te nemen nog een nabehandeling moest volgen.

De violette fosfor werd daarom in het vervolg in een Sohxlet-apparaat gedurende 6 uren met CS_2 geëxtraheerd en daarna ter verwijdering van eventueel gevormd fosforigzuur met ammonia behandeld. Daarop werd het preparaat met absolute aether uitgewasschen en in een vacuumexsiccator boven P_2O_5 gedroogd. [1])

Er werden nu *drie* preparaten gemaakt die alle dezelfde nabehandeling ondergingen, welke wij zullen aangeven met:

Preparaat No. 2 gemaakt uit preparaat No. 1 door dit nog eens met 0.1 $^0/_0$ Jodium gedurende 6 dagen op 375° te verhitten en daarna genoemde nabehandeling te laten ondergaan.

---

[1]) Natuurlijk zal bij deze nabehandeling een deel van de in CS_2 oplosbare pseudokomponent uit de massa worden verwijderd die zich in innerlijk evenwicht bevond Een bezwaar is dit echter niet, daar zich dit alleen tot het oppervlaktelaagje beperkt.

Preparaat No. 3 uit witten fosfor bereid door deze eerst gedurende eenige uren *zonder* Jodium op 300° te verhitten en vervolgens de daarbij gevormden rooden fosfor, na toevoeging van 0.1 °/₀ J., nog eens gedurende 3 dagen op 400° te verwarmen, waarna natuurlijk de genoemde nabehandeling weder werd toegepast.

Preparaat No. 4 bereid uit witten fosfor door verhitting gedurende 5 uur op 550°, zonder toevoeging van Jodium, gevolgd door de bekende nabehandeling.

Deze preparaten, waarvan wij meenden te mogen verwachten, dat zij zich resp. bij 375°, 400°, 550° in innerlijk evenwicht hadden gesteld, gaven de volgende dampspanningen:

TABEL I.

Preparaat No. 2 Bereidingstemp. 375° Manometer No. 69		Preparaat No. 3 Bereidingstemp. 410° Manometer No. 72		Preparaat No. 4 Bereidingstemp. 550° Manometer No. 74	
Temp.	Druk	Temp.	Druk	Temp.	Druk.
290°	0.05 atm.	308.5°	0.08 atm.	308.5°	0.07 atm.
308.5	0.09 „	346	0.17 „	346	0.13 „
328	0.15 „	375.5	0.40 „	379.5	0.35 „
346	0.25 „	394.5	0.65 „	408.5	0.79 „
365	0.39 „	418	1.12 „	433.5	1.49 „
384.5	0.60 „	448.5	2.23 „	450.5	2.30 „
410	1.02 „	457.5	2.89 „	463.5	3.18 „
429	1.54 „	461.5	3.17 „	472.5	3.88 „
444.5	2.16 „	474.5	4.19 „	486.5	5.46 „
456	2.82 „				

Bij deze bepalingen werd zoo gewerkt, dat wanneer het scheen, dat bij konstante temperatuur ook de druk konstant geworden was, de dampspanning nog 10 à 20 minuten bij dezelfde temperatuur werd waargenomen, om na te gaan of zij inderdaad niet meer veranderde.

Bij beschouwing van het hier gevonden resultaat, dat in Fig. 1 grafisch is voorgesteld, merken wij op dat genoemde preparaten *niet* dezelfde dampspanningslijn geven, maar dat de kromme lager ligt, naarmate het preparaat bij hoogere temperatuur is bereid. Dit niet volkomen samenvallen van deze drie dampspanningslijnen wijst

er op, dat de instelling van het innerlijk evenwicht in het hier doorloopen temperatuurtraject zóó langzaam verloopt, dat zich tijdens

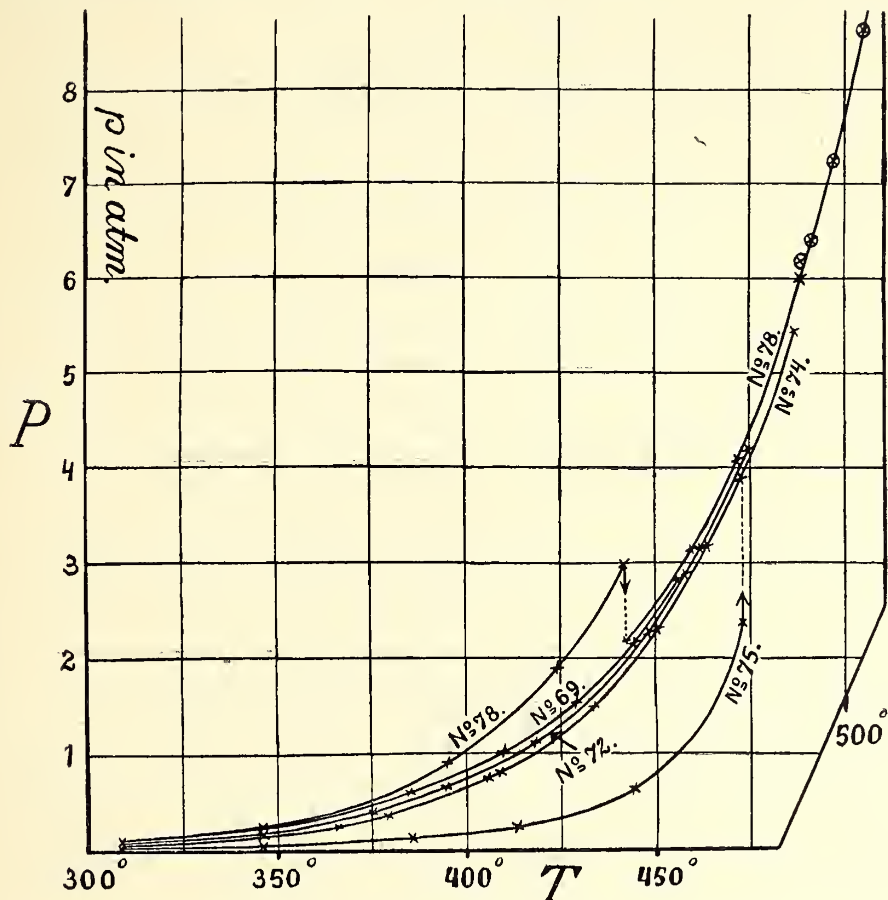


Fig. 1.

de dampspanningsbepaling geen innerlijk evenwicht kon instellen. Dat het preparaat, dat bij de hoogste temperatuur is bereid, de laagste dampspanning vertoont, wees er verder op, dat de innerlijke evenwichtsinstelling bij de hoogste bereidingstemperatuur het meest volledig was. Later bleek bij nadere beschouwing van de waargenomen dampspanningen (zie de volgende „mededeeling"), dat deze opvatting inderdaad de juiste is.

Het was nu de vraag, hoe de thans gevonden dampspanningslijn aansloot bij de dampspanningsbepalingen van hoogere temperatuur.

Voor de dampspanning bij temperaturen van 505° tot aan de tripelpuntstemperatuur was het volgende gevonden:

Stellen wij nu dit resultaat met dat van Tabel 1, preparaat 4, in dezelfde Figuur voor, dan krijgen wij het volgende PT diagram Fig. 2,

TABEL II.

Preparaat 1.		Glasveer
Temperatuur	Dampspanning	
505°	8.67 atm.	No. 11
515	10.43 „	„ 1
522.5	11.61 „	„ 7
578	34.35 „	„ 7
581	36.49 „	„ 12
587.5	41.77 „	„ 12
588	42.10 „	„ 7
589	42.6 „	„ 30
Tripelpunt 589.5	43.1 „	Druk door interpolatie gevonden.

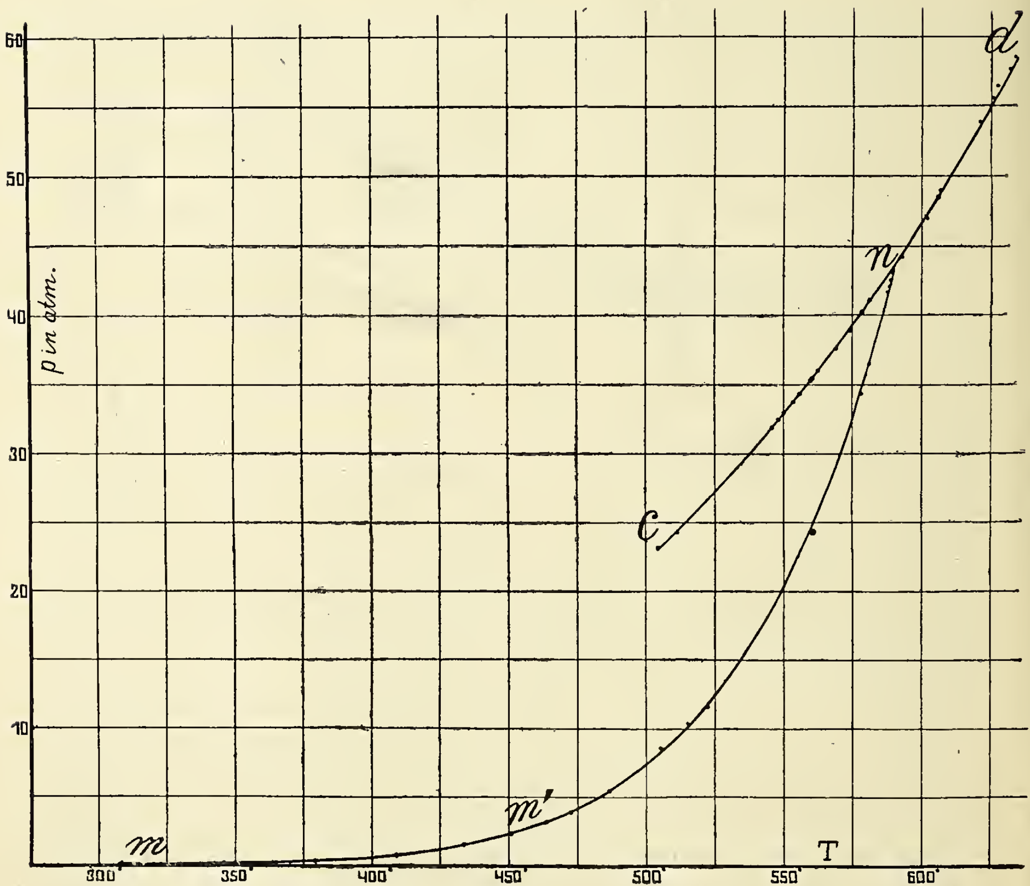


Fig. 2.

waaruit blijkt, dat de verschillende bepalingen een volkomen regelmatig verloopende kromme opleveren, zoodat er geen sprake is van het optreden van de vroeger gevonden knik bij ± 450°, waardoor het bestaan van een overgangspunt, op zijn zachtst uitgedrukt, zéér twijfelachtig werd.

Allereerst diende nu nagegaan te worden, waaraan het afwijkende resultaat der vroegere, voorloopige bepalingen moest worden toegeschreven, en of een op dezelfde wijze bereid preparaat weer een dergelijke lijn geeft met een knik bij ± 450°.

Om deze vraag te beantwoorden werd een nieuw preparaat N°. 5 gemaakt, in hoofdzaak op dezelfde wijze bereid als N°. 1; witte fosfor met 0,2 % J. werd gedurende 6 uren op 400° verhit, daarna zéér langzaam afgekoeld om den uit den damp neerslaanden witten fosfor zooveel mogelijk gelegenheid te geven zich in violetten fosfor om te zetten.

Deze afkoeling duurde 14 uren, en toen de buis in het donker werd geopend, kon geen lichten worden waargenomen. De zoo verkregen fosfor werd *niet* met CS_2 geextraheerd, doch alleen met water behandeld om eventueel aanwezige oxydatieproducten te verwijderen, daarna met watervrije aether uitgewasschen en in een vacuumexsiccator boven P_2O_5 gedroogd.

De dampspanningslijn met dit preparaat in glasveer N°. 78 bepaald, is in Fig. 1 weergegeven. Wij zien daaruit, dat eerst een viertal punten werden gevonden, die veel te hoog lagen. Bij de bepaling van het vijfde punt werd een merkwaardig verschijnsel waargenomen, dat de juiste blik op de vroeger bepaalden dampspanningslijn gaf. Nadat de druk bij 442° tot 2,99 atm. was gestegen, en vijf minuten konstant was gebleven, begon de druk eerst langzaam en daarna sneller en ten slotte weer langzaam te dalen.

Toen de fosfor twee uur lang op dezelfde temperatuur van 442° gehouden was, was de druk gedaald tot 2,21 atm., een waarde die vrij goed overeenkomt met die, verkregen met de preparaten N°. 2, N°. 3 en N°. 4.

Bij voortzetting van het onderzoek naar hoogere temperaturen bleef deze overeenkomst bestaan, hetgeen uit onderstaande tabel volgt:

Het resultaat van deze proef is van groot belang, want hieruit volgt in de eerste plaats, dat violette fosfor, bereid op een wijze als bij preparaat N°. 5, dus door verhitting van witten fosfor met een spoortje Jodium, zonder verdere nabehandeling uit violetten fosfor bestaat, die bij de bereidingstemperatuur vermoedelijk ten naaste bij in innerlijk evenwicht verkeerde, en dat daarnaast een weinig witten fosfor voorkomt, dat na de bereiding van den violetten fosfor uit de

Temp.	Dampspanning in atmosferen	
309°	0.12	te hoog
346	0.23	
395	0.90	
424	1.90	
442	2.21	(eerst 2.99, daarna dalend tot 2.21)
459.5	3.15	
471.5	4.10	
488	6.00	
424	1.55	

dampphase bij afkoeling is neergeslagen. Aan de aanwezigheid van deze hoeveelheid witten fosfor moet het nu worden toegeschreven, dat bij ons voorloopig onderzoek, evenals bij deze laatst vermelde proef, bij de lagere temperaturen te hooge dampspanningen werden gevonden en in de omgeving van 450° een discontinuiteit optrad.

Boven 360° zet de witte fosfor zich reeds met groote snelheid om. doch de samenstelling van den violetten fosfor in innerlijk evenwicht verschilt zóó sterk van die van den vloeibaren witten en dampvormigen fosfor, dat er een groote innerlijke chemische transformatie van den vluchtigen pseudokomponent α in den weinig vluchtigen β moet plaatsgrijpen, voordat de violette modificatie is ontstaan. Zoolang dit nog niet het geval is, zal het omzettingsproduct te veel van den vluchtigen pseudokomponent α bevatten en de dampspanning dientengevolge te hoog zijn.

Beneden 450° vereischt de *volledige* transformatie in den stabielen innerlijken evenwichtstoestand van den vasten stof (de violette fosfor) véél meer tijd dan wij aanvankelijk vermoedden, zoodat de dampspanning van een preparaat, dat aanvankelijk een weinig witten fosfor bevatte, beneden die temperatuur te hoog werd gevonden. Wel werd nooit tot een volgende bepaling overgegaan, voordat de druk gedurende 15 minuten practisch niet meer veranderde, doch deze tijd blijkt véél te kort geweest te zijn. Bij hoogere temperatuur was deze tijdsduur echter lang genoeg om tot de ontdekking te komen, dat de massa zich nog niet in innerlijk evenwicht had gesteld, want, zooals hierboven reeds werd medegedeeld, begon de druk bij 442° na vijf minuten reeds merkbaar te dalen, en eerst na twee uren

was hij practisch konstant geworden, waarbij de druk een waarde had bereikt, welke goed aansluit bij de continue dampspanningslijn, die met de preparaten werd gevonden, waaruit de witte fosfor door extractie met CS_2 van te voren geheel was verwijderd.

Dit resultaat gaf de oplossing van de moeilijkheid, want het was thans duidelijk, dat de vroeger gevonden discontinuiteit bij ± 450° hieraan moest worden toegeschreven, dat het innerlijk evenwicht zich eerst in de omgeving van deze temperatuur met zoodanige snelheid begint in te stellen, dat de innerlijke transformatie zich binnen enkele minuten door het intreden van een drukafname verraadt.

Jolibois vond ongeveer bij dezelfde temperatuur een discontinuiteit in de opwarmingskromme, welke overeen kwam met een *warmte-ontwikkeling*, en het is nu volkomen zeker, dat deze onregelmatigheid op dezelfde wijze moet worden verklaard als die, welke aanvankelijk ook door ons werd gevonden.

Boven 490° is de snelheid van de innerlijke evenwichtsinstelling groot genoeg geworden om binnen 15 minuten een betrouwbare dampspanningsbepaling van den violetten fosfor mogelijk te maken; en dit is dan ook de reden, waarom de dampspanning met verschillende preparaten bij temperaturen boven 490° goed aansluiten bij die van het voorloopig onderzoek. Zoo werd bv. met hetzelfde preparaat N°. 5 de dampspanning nog eens bepaald bij de temperatuur 561°, waarbij een druk van 24.3 atm. gevonden werd. [1])

Wat de tripelpuntsdruk betreft, deze werd op de volgende wijze bepaald. Een der zuivere preparaten van violetten fosfor werd in een volkomen geëvacueerde buis van moeilijk smeltbaar glas, geplaatst in een bekerglas met gesmolten kalium-natriumnitraat, zéér langzaam opgewarmd, terwijl de temperatuur gelijktijdig door middel van een weerstandsthermometer en een thermoëlement werd waargenomen. Zoo werd bij herhaling voor de *tripelpuntstemperatuur* 589°.5 gevonden. Daar nu de gesmolten violette fosfor voor $T \ln P$ als functie van T een rechte lijn oplevert, kon met groote nauwkeurigheid uit dezen lijn worden afgelezen, met welke waarde van $T \ln P$ de temperatuur van 589.5° overeenkwam; op deze wijze werd nu voor $T \ln P$ bij 589.5° gevonden de waarde 3246.6, waaruit onmiddellijk de waarde van den *tripelpuntsdruk* = 43.1 atm. volgde, een waarde, die vermoedelijk binnen 0.5 atm. nauwkeurig is.

Wat nu verder de nauwkeurigheid van de dampspanningslijn betreft, willen wij er hier met nadruk op wijzen, dat de damp-

---

[1]) Dit punt is ook in Fig. 2 aangegeven.

spanningen bij temperaturen beneden 500° niet volkomen zullen overeenkomen met innerlijke evenwichtstoestanden, daar bij die temperaturen de instelling van het innerlijk evenwicht nog te langzaam verloopt. Tengevolge hiervan kon het evenwicht vast ⇄ damp, beneden 400°, slechts van lagere temperaturen komende worden benaderd, daar van hoogere naar lagere temperatuur gaande, de evenwichtsinstelling veel te langen tijd vereischte. Dit maakt helaas dat men in het onzekere is omtrent de grootte der nauwkeurigheid, doch groot kan de fout niet zijn, daar de preparaten van verschillende bereidingstemperaturen, dampspanningslijnen opleveren, die beneden 500°, op de allerlaagste punten na, betrekkelijk weinig van elkaar in ligging verschillen.

2. *Bevestigingen van de theorie der allotropie.*

De theorie der allotropie zegt dat elke phase van een allotrope stof het verschijnsel van moleculair-allotropie vertoont, en zoo moest dus ook de violette fosfor een toestand van innerlijk evenwicht zijn, welk evenwicht in het algemeen afhankelijk is van temperatuur en druk.

Om nu deze opvatting te toetsen, werd de volgende proef genomen. Er werd getracht door *sublimatie in vacuo* den meer vluchtigen, pseudo-komponent uit te drijven bij een temperatuur, waarbij het innerlijk evenwicht zich slechts zéér langzaam instelt en de vorming van den meer vluchtigen uit den minder vluchtigen pseudo-komponent dus met zéér geringe snelheid plaats vindt. Indien dit gelukte, zou een stof verkregen worden met een aanmerkelijk kleinere dampspanning dan het preparaat, waarvan men was uitgegaan.

Met dit doel voor oogen, werd een deel van het preparaat N°. 4 waarmede de dampspanningslijn met manometer N°. 74 was bepaald, in een glazen buis gedurende twee uren in het hooge vacuum van de Gaedepomp op ruim 360° verhit, waarbij zich tegen het koudere deel van de buis een aanslag van kleine druppeltjes vloeibaren witten fosfor vormde. Na de buis middendoor te hebben gesneden, zoodat de violette fosfor van den witten gescheiden was, werd zonder eenige verdere behandeling een nieuwe glasveer N°. 75 met den zoo verkregen violetten P. N°. 4*a* gevuld, en tot de dampspanningsbepaling overgegaan.

Hierbij bleek nu inderdaad, dat de dampspanning van dit preparaat véél te laag was, hetgeen de dampspanningslijn N°. 75 in onze PT-figuur duidelijk aangeeft.

Zooals deze figuur laat zien, is deze dampspanningslijn niet verder

voortgezet dan tot 473°, omdat bij deze temperatuur door de voortdurende langzame stijging van de dampspanning een drukaflezing niet meer mogelijk was. Ook dit resultaat was volkomen in overeenstemming met onze verwachtingen, omdat de instelling van het innerlijk evenwicht bij 473° reeds merkbaar plaats heeft.

Nu hadden wij de dampspanningsbepaling bij 473° kunnen voortzetten totdat de dampspanningslijn, die vroeger met preparaat N°. 4 was gevonden, weer was bereikt, doch dan had de proef zeker vele uren moeten voortduren, hetgeen bezwaarlijk ging. Om nu spoediger tot ons doel te geraken, werd de proef geëindigd en een gedeelte van hetzelfde preparaat N°. 4*a*, waarmede thans een te lage dampspanning was gevonden, met 0,15°/₀ Jodium gedurende 5 uur op 410° verhit, en daarna weer aan de bekende nabehandeling met CS_2 onderworpen. Van dit preparaat N°. 4*b* werd nu ten slotte nog eens de dampspanning bepaald met den glasveer N°. 77 en toen werd een dampspanningslijn gevonden, die tot 450° volkomen samenviel met de kromme N°. 74, die met hetzelfde materiaal was gevonden vóórdat het innerlijk evenwicht was verstoord. [1])

Door deze proef is dus op de meest sprekende wijze aangetoond, dat wij hier bij violetten fosfor te doen hebben met een innerlijk evenwicht tusschen minstens twee pseudo-komponenten, die in vluchtigheid sterk van elkaar verschillen.

3. *Benaming van den unairen stabielen vasten toestand van den fosfor en het wezen van den rooden fosfor.*

Ons onderzoek heeft geleerd, dat er slechts één stabiele vaste modificatie bestaat en het is nu de vraag, met welken naam men deze modificatie zal aanduiden. In niet zeer fijn gekristalliseerden toestand is de kleur van dezen stabielen vasten toestand van den fosfor *violet*. Wrijft men deze stof echter fijn, dan wordt de kleur donkerrood, en hoe grooter de fijnheid is, des te lichter wordt de

[1]) Er moet hierbij worden opgemerkt, dat wanneer Jodium aan den *vasten* rooden fosfor wordt toegevoegd, slechts een oppervlakkige innerlijke evenwichtsinstelling wordt verkregen. Bepaalt men van de verkregen vaste stof de dampspanning, dan kan zich dientengevolge het geval voordoen, dat de dampspanning bij een bepaalde temperatuur van de juiste kromme gaat afwijken, doordat de aanwezige hoeveelheid van den meest vluchtigen pseudokomponent onvoldoende is geworden en de innerlijke omzettingssnelheid niet groot genoeg is om de ontbrekende hoeveelheid tijdig aan te vullen. Dit geval deed zich tijdelijk bij boven. genoemde proef boven 450° voor. Boven deze temperatuur werden n.l. eenigszins te lage drukkingen gevonden, doch hield men de temperatuur een half uur konstant, dan trad weer een stijging van den druk in.

kleur. Bij dezelfde bereidingswijze werden dikwijls preparaten van verschillende kleur verkregen, hetgeen echter geheel aan een verschil in fijnheid moest worden toegeschreven, want telkens bleek, dat hoewel de kleur verschillend was, de preparaten dezelfde dampspanning bezaten.

Op grond hiervan ligt het natuurlijk het meest voor de hand om de stabiele vaste modificatie van den fosfor aan te duiden met den naam van *violetten* fosfor. [1])

De Heeren COHEN en OLIE [2]) meenden dat de violette fosfor een enkelvoudige stof was en dat de roode fosfor moest worden opgevat als een vaste oplossing van witten fosfor in violetten, waarvan de samenstelling een temperatuurfunctie zou zijn, of met andere woorden, dat de roode fosfor zou zijn een toestand van innerlijk evenwicht.

Het is nu echter ten duidelijkste gebleken, dat deze opvatting foutief is, en dat de violette modificatie van den fosfor, dat wil zeggen de *unaire stabiele vorm* van den fosfor, evenals de unaire metastabiele vorm, de witte fosfor, een toestand van innerlijk evenwicht is en dat, wat men onder *rooden fosfor* verstaat een *tusschengelegen metastabiele* toestand is, *die niet in innerlijk evenwicht verkeert.*

Deze tusschen-toestand, die dus niet in het unaire systeem voorkomt, is een toestand van het pseudo-systeem en bestaat uit een of meer mengkristalphasen.

Dat de fosfor, waarmede de Heeren COHEN en OLIE werkten geen innerlijke evenwichtstoestand was, heeft een van ons (SMITS) [3]) reeds vroeger aangetoond door er op te wijzen, dat uit hun proeven volgt, dat wanneer roode fosfor van hoogere op lagere temperatuur werd gebracht, het spec. gew. in het algemeen niet terug ging, terwijl toch de evenwichtstoestand bij een lagere temperatuur met kleiner spec. gew. zou overeen moeten komen.

4. *Overgangspunt van den witten fosfor.*

Terwijl de roode fosfor dus uit het unaire systeem van dit element is verdwenen, is deze ledige ruimte weer aangevuld door BRIDGMAN [4]) die onlangs gevonden heeft, dat de witte fosfor bij — 80° een overgangspunt vertoont, waar de regulaire witte fosfor overgaat in een hexagonalen vorm. Hieruit volgt dus, dat de fosfor een metastabiel overgangspunt bezit.

[1]) In onze vorige mededeeling meenden wij aan de benaming *rooden fosfor* te moeten vasthouden, doch het bleek dat dit tot allerlei onjuiste voorstellingen aanleiding zou kunnen geven.

[2]) Z. f. Phys. Chem. **71**, 1 (1909).

[3]) Z. f. phys. Chem. **76**, 421 (1911).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1344 (1914).

5. *De zwarte fosfor van* BRIDGMAN.

BRIDGMAN spreekt verder nog van den *zwarten* fosfor, die hij verkregen heeft door witten fosfor bij 200° onder een druk te brengen van 12000 tot 13000 KGr. per cm^2. Uitgaande van rooden fosfor vormde zich deze zwarte fosfor onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk echter niet. Ongetwijfeld moet dit verschil worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat de chemische transformatie welke noodig is om den zwarten fosfor te verkrijgen, gemakkelijker optreedt in de sterk metastabiele vloeistof dan in den veel minder sterk metastabielen *tusschen-toestand*, den rooden fosfor. Bij een hoogere temperatuur zal ook roode fosfor en evenzoo de violette modificatie zwart moeten worden.

Of deze zwarte fosfor inderdaad een nieuwe modificatie is moet nog worden uitgemaakt.

Na kennismaking met deze publicatie van BRIDGMAN hebben wij hem verzocht ons een kleine hoeveelheid van zijn zwarten fosfor af te staan om door middel van dampspanningsbepalingen enz. dezen toestand nader te onderzoeken. De Heer BRIDGMAN heeft aan dit verzoek met groote bereidwilligheid voldaan, waarom wij deze gelegenheid gaarne aangrijpen, hem hiervoor vriendelijk dank te zeggen.

Amsterdam, 24 Dec. 1914. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.*

Scheikunde. De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS en S. C. BOKHORST een mededeeling aan: „*Nadere bijzonderheden omtrent het stelsel fosfor*".

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

1. *De dampspanningsformule voor den violetten fosfor.*

Wanneer wij uit de waargenomen dampspanningen van den vasten violetten fosfor (zie vorige mededeeling in dit verslag) de waarden voor $T \ln P$ berekenen, dan vinden wij het volgende: (zie p. 939).

Wanneer wij nu, evenals wij dit bij den vloeibaren violetten fosfor hebben gedaan, $T \ln P$ als functie van T grafisch voorstellen, dan komen wij tot het resultaat dat, zooals Fig. 1 laat zien, de waarden voor $T \ln P$ bij de preparaten 4 en 1 verkregen, uitgezonderd de

TABEL I.
Preparaat 2.

t	*T*	*P*	*TlnP*
290°	563°	0.05 atm.	— 1686.6
308.5	581.5	0.09 „	— 1400.2
328	601	0.15 „	— 1140.2
346	619	0.25 „	— 858.1
365	638	0.39 „	— 600.7
384.5	657.5	0.60 „	— 335.8
410	683	1.02 „	+ 13.5
429	702	1.54 „	+ 303.1
444.5	717.5	2.16 „	+ 552.5
456	729	2.82 „	+ 755.7

TABEL II.
Preparaat 3.

t	*T*	*P*	*TlnP*
308°.5	581°.5	0.08 atm.	— 1468.7
346	619	0.17 „	— 1096.8
375.5	648.5	0.40 „	— 594.2
394.5	667.5	0.65 „	— 287.5
418	691	1.12 „	+ 78.3
448.5	721.5	2.23 „	+ 578.6
457.5	730.5	2.89 „	+ 775.2
461.5	734.5	3.17 „	+ 847.4
474.5	747.5	4.19 „	+ 1070.9

TABEL III.
Preparaat 4.

308°.5	581°.5	0.07 atm.	— 1543.1
346	619	0.13 „	— 1263.1
379.5	652.5	0.35 „	— 685.13
408.5	681.5	0.79 „	— 160.67
433.5	706.5	1.49 „	+ 281.79
450.5	723.5	2.30 „	+ 587.64
463.5	736.5	3.18 „	+ 852.20
472.5	745.5	3.88 „	+ 1011.0
486.5	759.5	5.46 „	+ 1289.5

TABEL IV.

Preparaat 1.[1])

t	T	P	$TlnP$
505°	778°	8.67 atm.	1680.4
515	788	10.43 „	1847.6
522.5	795.5	11.61 „	1950.4
561	834	24.3 „	2661.3
578	851	34.35 „	3009.6
581	854	36.49 „	3071.8
587.5	869.5	41.77 „	3211.5
588	861	42.10 „	3220.1
589	862	42.5 „	3232.1
589.5	862.5	43.1 „	3246.6

twee laagste punten, zonder eenigen twijfel practisch op een rechte lijn gelegen zijn.

Dat dit niet het geval is met de twee laagste punten, moet natuurlijk aan een onnauwkeurigheid in het experiment worden toegeschreven. Deze onnauwkeurigheid kan hierdoor veroorzaakt zijn, dat bij de verwarming van den fosfor in de glasveer, terwijl deze met de Gaedepomp werd geëvacueerd, een kleine hoeveelheid witte fosfor uit den damp op den wand van de glasveer is gecondenseerd, hetgeen bij de lagere temperaturen, waar de instelling van het innerlijk evenwicht zoo uiterst langzaam plaats heeft, natuurlijk tot een te hoogen druk aanleiding geeft.

Ook is het mogelijk, en dit is vermoedelijk wel de hoofdreden, dat het preparaat 4 zich bij de bereidingstemperatuur toch nog niet volkomen in innerlijk evenwicht heeft gesteld, en dat het preparaat dus nog iets te veel van den vluchtigen pseudokomponent bevatte.

Dit iets te veel, veroorzaakt bij die temperaturen, waar de innerlijke evenwichtsinstelling het langzaamst gaat, de grootste fout en dit zal vermoedelijk de reden zijn, waarom de afwijkingen bij de laagste temperaturen het grootst zijn. Vanuit dit standpunt beschouwd, kunnen ook de veel grootere afwijkingen die de preparaten 2 en 3 bij lagere temperaturen opleveren, op plausibele wijze worden verklaard.

---

1) Hier zijn slechts de meest betrouwbare bepalingen benut. De bepaling bij 561° heeft betrekking op preparaat 5.

Uit ons onderzoek omtrent de dampspanning van den vasten

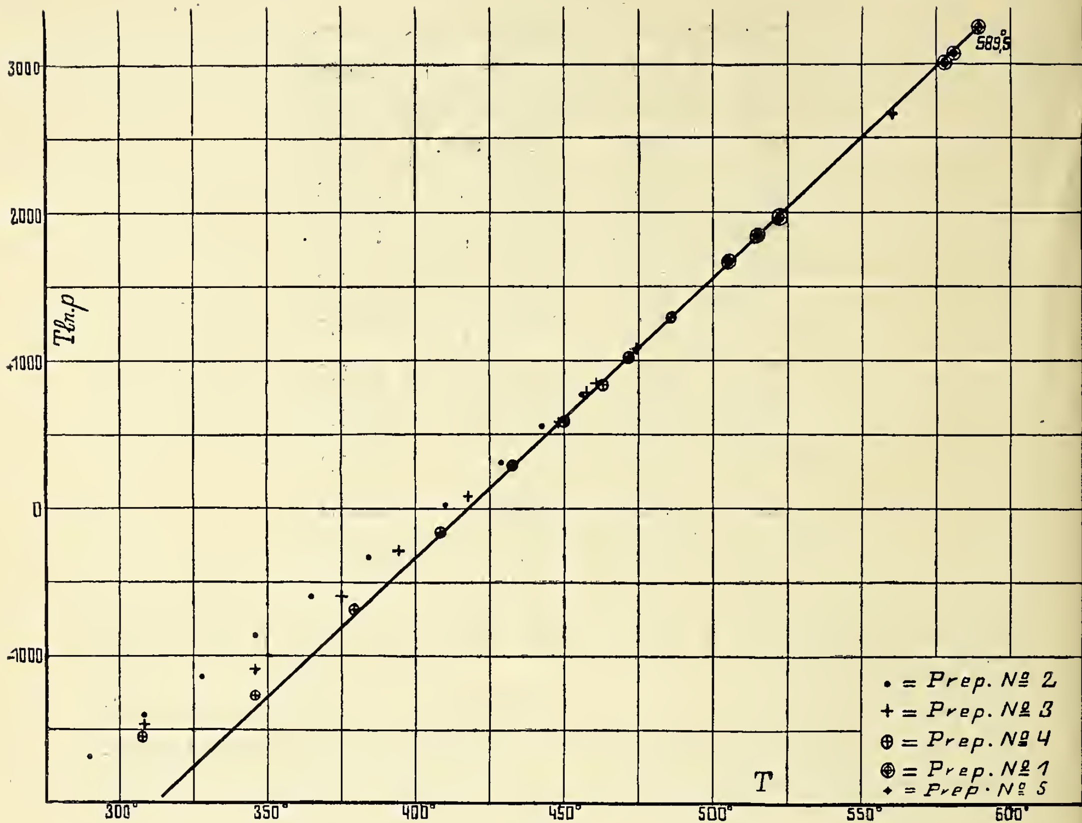


Fig. 1

violetten fosfor volgt dus, dat evenals bij den vloeibaren violetten fosfor $T \ln P$, als functie van T voorgesteld, een rechte lijn oplevert, waaruit dus blijkt, dat de grootheid Q in de verg.

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{Q}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

als een konstante mag worden beschouwd, zoodat wij bij integratie krijgen:

$$lnp = -\frac{Q}{RT} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

of

$$Tlnp = -\frac{Q}{R} + CT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Evenals wij dit bij den vloeibaren violetten fosfor hebben gedaan, kunnen wij dus ook hier weer de konstante C grafisch vinden, omdat deze gelijk is aan de tangens van den hoek α, die de lijn

$TlnP$ als functie van T met de temperatuuras maakt, want

$$C = \frac{T_2 lnp_2 - T_1 lnp_1}{T_2 - T_1} = tg\alpha.$$

Bij $T_1 = 343{,}5$ is $T_1 lnP_1 = -1400$; bij $T_2 = 589{,}5$ is $T_2 ln\,P_2 = 3246{,}6$ waaruit volgt $C = 18{,}889$, een waarde die ongeveer 2maal zoo groot is als de konstante voor den *vloeibaren* violetten fosfor.

Berekenen wij nu met deze waarde voor C de grootheid $\frac{Q}{R}$ voor verschillende temperaturen bij gebruikmaking van de tabellen III en IV dan krijgen wij het volgende:

Temperatuur	$\frac{Q}{R}$
308°.5	12527
346	12958
. . . .	. . . .
379.5	13010
408.5	13034
433.5	13065
450.5	13079
463.5	13060
472.5	13071
486.4	13057
505	13006
515	13037
522.5	13076
(561)	(13092)
578	13065
581	13060
587.5	13043
588	13044
589	13051
589.5	13046
Gemiddeld	13050

Verwaarloozen wij nu de twee eerste waarden, omdat deze, zooals de grafische voorstelling aantoont, stellig betrekking hebben op bepalingen die een veel grootere fout bevatten dan de overige, en sluiten wij ook de bepaling bij 561° uit, omdat hier stellig nog geen innerlijk evenwicht was ingetreden, dan krijgen wij als gemiddelde waarde 13050.

Nu C en $\frac{Q}{R}$ bekend zijn, kunnen wij voor de temperaturen waarbij de preparaten 1 en 4 onderzocht zijn, de drukkingen berekenen. Doen wij dit, dan krijgen wij het volgende:

Temperatuur	Waargenomen druk	Berekende druk
308°.5	0.07 atm.	0.03 atm.
346	0.13 „	0.11 „
. . . . .	. . . .	. . . .
379.5	0.35 „	0.33 „
408.5	0.79 „	0.77 „
433.5	1.49 „	1.52 „
450.5	2.30 „	2.34 „
463.5	3.18 „	3.22 „
472.5	3.88 „	3.99 „
486.5	5.46 „	5.51 „
505	8.67 „	8.29 „
515	10.43 „	10.26 „
522.5	11.61 „	11.98 „
561	(24.2)	25.5 „
578	34.35 „	34.95 „
581	36.49 „	36.90 „
587.5	41.77 „	41.38 „
588	42.10 „	41.77 „
589	42.6 „	42.5 „
589.5	43.1 „	42.9 „

2. *Sublimatiewarmte, verdampingswarmte en smeltwarmte van den violetten fosfor in verband met de theorie der allotropie.*

Uit de voorgaande berekeningen laten zich nu uiterst merkwaardige conclusies trekken.

Uit de waarde voor $\frac{Q}{R} = 13050$ volgt voor de mol. sublimatiewarmte de buitengewoon hooge waarde 25.839 K. Cal., terwijl wij voor de mol. verdampingswarmte van vloeibaren violetten fosfor 9.962 K. Cal. gevonden hebben, zoodat uit deze beide grootheden voor de mol. smeltwarmte 15.877 K. Cal. volgt.

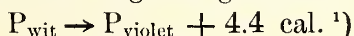
Nu gaat volgens de theorie der allotropie met verdampen en smelten een chemische reactie tusschen de pseudokomponenten van de stof gepaard, en hoe meer de koëxisteerende phasen in samenstelling verschillen, des te grooter zal bij den overgang van de eene phase in de andere de chemische transformatie zijn. Hieruit volgt, dat de sublimatiewarmte, verdampingswarmte van de vloeistof, en smeltwarmte voor een grooter deel uit een chemische warmte zullen bestaan, naarmate de koëxisteerende phasen meer in samenstelling verschillen. De hierboven gevonden warmtegrootheden zijn nu in dit opzicht van groote beteekenis, omdat zij deze opvatting op de meest sprekende wijze bevestigen.

Volgens de theorie der allotropie is het verschil in samenstelling tusschen den vasten violetten fosfor en den damp het grootst, en dat tusschen den vloeibaren fosfor en den damp het kleinst. Dit klopt ook volkomen met de kleur der phasen; de dampphase is steeds kleurloos, evenals de vloeibare phase.

Het verdampen van den vasten fosfor en het smelten van den vasten fosfor zullen dus processen zijn, die met een sterke chemische omzetting gepaard gaan, terwijl deze reactie bij het verdampen van de vloeistof vermoedelijk slechts gering is.

De gevonden waarden voor de drie genoemde warmtegrootheden bevestigen dit volkomen, en de buitengewoon hooge waarden voor de mol. sublimatiewarmte en de mol. smeltwarmte bewijzen, dat het warmteeffect voor het grootste deel een chemische warmte is. De sublimatiewarmte van den violetten fosfor is zelfs zoo groot, dat zij is van de orde van grootte van de sublimatiewarmte van NH_4Cl, welke 37.9 K. Cal. bedraagt, en waarin de dissociatiewarmte begrepen is.

Voor het energieverschil tusschen witten, en violetten fosfor per gram atoom heeft men het volgende gevonden:



$$P_{wit} \rightarrow P_{violet} + 4.4 \text{ cal.}$$ [1]

[1]) GIRAN, Ann. Chim. phys. (7) **30**, 203 (1903).

Nemen wij nu een oogenblik aan, wat stellig niet ver buiten de waarheid ligt, dat dit warmte-effect geheel een chemische warmte is, en onderstellen wij verder dat deze twee phasen in samenstelling bijna evenveel van elkaar verschillen als de violette fosfor en zijn damp, dan zal dus in de mol. sublimatiewarmte een chemische warmte opgesloten zijn van ongeveer 4 × 4,4 K. Cal. Trekken wij dit warmte-effect af van de moleculaire sublimatiewarmte, dan houden wij dus voor de physische warmte over 25,8 — 17,6 = 8.2 K. Cal. dit is een warmteeffect, dat al veel dichter bij de sublimatiewarmten van andere vergelijkbare stoffen ligt, waarin eveneens een chemische warmte is opgesloten, doch een véél kleinere dan bij den violetten fosfor. De mol. sublimatiewarmte van SO_3 bedraagt b.v. 11,79 K. Cal.[1]). Het verschil in samenstelling tusschen violetten fosfor en de koexisteerende kleurlooze vloeistofphase is stellig aanmerkelijk kleiner dan die tusschen violetten fosfor en zijn damp, hetgeen ook volgt uit de mol. smeltwarmte, waarvoor wij, zooals hierboven werd medegedeeld, uit de mol. sublimatie, en verdampingswarmte 15,877 K. Cal. vonden.

3. *Grootte van het fosformolecuul.*

Zooals wij voor eenigen tijd publiceerden[2]) gelukte het ons de dampspanningslijn van vloeibaren fosfor van 504° tot 634° te bepalen. Bij die gelegenheid lieten wij tevens zien, dat wanneer men $T \ln P$ als functie van T voorstelt, een volkomen rechte lijn ontstaat als bewijs, dat ook hier de Q uit de verg.:

$$T \ln P = -\frac{Q}{R} + CT$$

geen merkbare temperatuurfunctie is.

Nu bepaalde WAHL[3]) onlangs in een kwartsbuis de kritische temperatuur van vloeibaren violetten fosfor en vond daarvoor de temperatuur van 695°. Daar nu de lijn voor $T \ln P$ als funtie van T, zooals gezegd, van 504° tot 634° een rechte lijn bleek te zijn, was het alleszins gewettigd deze lijn tot 695° door te trekken en dus door extrapolatie de waarde van $T \ln P$ bij $T = 695° + 273° = 968°$ af te lezen en daaruit de waarde van P, dus van den kritischen druk af te leiden. Op deze wijze werd voor $T \ln P$ gevonden 4284, waaruit volgt $P_k = 83.56$ atm.

Nu wij dus de kritische gegevens van den vloeibaren violetten

1) C. R. 90, 1511 (1880).

2) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 22, 1145 (1914).

3) Meddelanden Fran Finska Kemistsamfundet 1913, 3.

fosfor kennen, is het van belang na te gaan wat men uit deze gegevens omtrent de grootte van het molecuul fosfor kan afleiden.

Daartoe berekenen wij de b waarde door middel van de betrekking van VAN DER WAALS

$$b = \frac{1}{8.273} \frac{T_k}{P_k} = \frac{1}{8.273} \cdot \frac{268}{83.6}$$

of

$$b = 0,005304.$$

Wanneer wij nu de b als een additieve grootheid opvatten, dan kunnen wij uit de b-waarde van bv. PH_3 de b van een fosforatoom vinden, en wanneer men deze waarde dan op de b-waarde van het fosformolecuul deelt, vindt men het aantal atomen fosfor in het molecuul aanwezig.

LEDUC en SACERDOTE [1]) vonden voor de kritische grootheden van PH_3 het volgende:

$$t_k = 52,8 \text{ en } P_k = 64 \text{ atm.}$$

Berekent men hieruit de b, dan vindt men:

$$b = 0,002330.$$

Volgens de nieuwe beschouwingen van VAN DER WAALS „*Het volume der moleculen en het volume der samenstellende atomen*" [2]) vertoont waterstof het bijzondere, dat de b van een waterstofatoom in een verbinding veel kleiner is dan in het waterstofmolecuul, in plaats van 0.000825 bedraagt zij nl. 0.000362, waaruit volgt dat voor de 3 waterstofatomen in PH_3, 0,001086 in rekening moet worden gebracht. Voor de b-waarde van het fosforatoom krijgen wij dan:

$$0.002330-0.001086 = 0.001244.$$

waaruit volgt voor de grootte van het fosformolecuul bij de kritische temperatuur en druk van den vloeibaren violetten fosfor:

$$\frac{0,005304}{0,001244} = 4,26.$$

Deze uitkomst wijst dus op een kleine associatie, want gemiddeld is het fosformolecuul grooter dan P_4.

4. *Berekening van den factor f van de dampspanningsformule van* VAN DER WAALS.

Tenslotte hebben wij ook nog de waarde van den factor f uit de empirische dampspanningsvergelijking van VAN DER WAALS.

---

1) C.R. **125**, 397 1897).

2) Verslag Kon. Akad. v. Wet. **22** 782 (1914).

$$-\ln\frac{p}{p_k}=f\left(\frac{T_k}{T}-1\right)$$

berekend. Beschouwen wij de drukkingen bij twee verschillende temperaturen, dan volgt uit deze betrekking dat

$$\frac{0{,}4343\,(T_1 \ln P_1 - T_2 \ln P_2)}{T_1 - T_2} = f.$$

waaruit blijkt, dat f grafisch af te leiden is uit de lijn, die $T \ln P$ als functie van T voorstelt. Over een temperatuurtraject van 200°, nl. van 500° tot 700°, neemt $T \ln P$ van 2388 tot 4332, dus met 1944 toe.

Hieruit volgt, dat:

$$f = \frac{0{,}4343 \times 1944}{200} = 4{,}221.$$

Voor stoffen waarvan de molecuulgrootte in de damp en vloeistofphase gelijk of ongeveer gelijk is, bedraagt f ongeveer 3, zoodat het getal 4,221 er op wijst, dat bij den violetten fosfor de gemiddelde molecuulgrootte in de koëxisteerende damp en vloeistofphasen verschillend is.

Een bespreking van de dampspanningslijn van den witten fosfor wordt tot een volgende keer uitgesteld.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 24 Dec. 1914.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „*Over gasevenwichten en toetsing van de formule van* Prof. VAN DER WAALS Jr." II.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

7. *Het evenwicht* $J_2 \rightleftarrows 2J$. (Vervolg).

In mijne vorige verhandeling[1]) heb ik aangetoond, dat uit de bepalingen van het jodiumevenwicht voor den traagheidsstraal van het jodiummolecuul de waarde 0.41 10^{-8} cM. volgt; de jodiumdissociatie kan dus weergegeven worden door verg. 8, indien men hierin substitueert $\lambda = 15\mu$ en $\log M = -38.20$. Dat deze vergelijking de experimenteel gevonden waarden voldoende weergeeft, blijkt uit tabel V, waarin voor $\Sigma n E_{T=0}$ de waarde 34690 cal. is gekozen, zoodat de m.i. meest waarschijnlijke uitdrukking voor de dissociatie-constante aldus luidt:

---

[1]) Deze Verslagen **23**, 688 (1914/15).

$$\log K = -\frac{7589}{T} + \frac{1}{2}\log T + \log\left(1 - e^{-\frac{972}{T}}\right) + 1.887 \quad . \quad (13)$$

TABEL V.

t (Cels)	T	$\log K$ (gev.)	$\log K$ (ber.)	verschil
800	1073	0.111—4	0.104—4	— 0.007
900	1173	0.692—4	0.703—4	+ 0.011
1000	1273	0.199—3	0.206—3	+ 0.007
1100	1373	0.639—3	0.634—3	— 0.005
1200	1473	0.009—2	0.003—2	— 0.006

De afwijkingen tusschen de gevonden en de berekende waarden zijn kleiner dan de waarnemingsfouten.

8. Alvorens de berekening van chemische evenwichten met behulp van de in § 2 genoemde uitdrukkingen voor de gasentropie en van de in § 4 genoemde uitdrukking van Prof. VAN DER WAALS Jr. voort te zetten, wil ik de resultaten bespreken, waartoe STERN gekomen is in zijne verhandeling, welke ik in het „Naschrift" bij mijne eerste mededeeling noemde.

De uitdrukkingen voor de gasentropie, welke door STERN worden gebezigd, wijken in een zeer essentieel punt van de in § 2 genoemde af. De entropie van een gas wordt door STERN bepaald t.o.v. den vasten toestand bij $T=0$ als nultoestand. De uitdrukking voor éénatomige gassen komt met vergelijking 1 van mijne eerste verhandeling overeen, wanneer hierin voor C_1 de waarde

$$\frac{3}{2} R \ln 2\pi + \frac{5}{2} R + S_{vast\ bij\ T=0}$$

wordt gesubstitueerd. Evenzoo wordt de waarde van een tweeatomig gas aangegeven door vergelijking 2, indien voor C_2 genomen wordt $\frac{7}{2} R + S_{vast\ bij\ T=0}$.[1]) Het is duidelijk, dat, in afwijking van de toepassing van de entropiewaarden van § 2, in de uitdrukking voor de evenwichtsconstante van het gasevenwicht dientengevolge volgens STERN de algebraïsche som van de entropieën der vaste stoffen bij

[1]) Bovendien wordt door STERN rekening gehouden met de trilling in het tweeatomige molecuul, wat in verg. 2 de toevoeging van eene uitdrukking met ν tengevolge heeft. Met deze uitdrukking is dus ook de variabiliteit van de soortelijke warmten met de temperatuur in rekening gebracht.

$T = 0$ voorkomt. Terwijl derhalve de uitdrukkingen van § 2, welke uitsluitend uit gaseigenschappen werden afgeleid, de waarde voor de entropie van vast buiten beschouwing laten en de berekeningen van de gasevenwichten evenmin iets met den vasten toestand te maken hebben, zoodat de bepaling van de entropie van vast volgens $S = k \log W$ een afzonderlijk vraagstuk blijft, kan de toetsing van STERN's uitdrukkingen eene beslissing geven over de juistheid van het warmtetheorema van NERNST. Nemen wij aan, dat STERN's afleidingen voor de gasentropie juist zijn, dan blijkt bij toepassing op het jodiumevenwicht, dat de algebraïsche som van de entropieën van de vaste stoffen bij $T = 0$ niet nul is, wat ze volgens het warmtetheorema zou moeten zijn, maar ongeveer — 7. Bij deze toetsing wordt aangenomen, dat het traagheidsmoment der jodiummoleculen de grootte heeft, welke uit den gemiddelden molecuulstraal voor jodium (uit den brekingsindex berekend) zou volgen. Wij hebben hier echter beschikking over twee grootheden: het traagheidsmoment en ΣS_{vast}. Het is duidelijk, dat omgekeerd de aanname, dat de som van de entropieën van de vaste stoffen bij $T = 0$ nul is (waardoor deze algebraïsche som uit de evenwichtsconstante wegvalt en de uitdrukking dan alleen hierin van die van Prof. VAN DER WAALS Jr. afwijkt, dat in de eerste aangenomen wordt, dat de soortelijke warmte der trilling reeds haar aequipartitiebedrag bereikt heeft) de waarde van het traagheidsmoment verandert. Bij deze aanname krijgt het ongeveer de grootte, welke in mijne eerste verhandeling werd aangegeven.

9. Het bezwaar, dat STERN tegen een klein traagheidsmoment aanvoert, is gegrond op de waarde van de chemische constante van J_2, die door SACKUR onder aanname van den gemiddelden molecuulstraal (uit den brekingsindex) voor het traagheidsmoment is berekend en waarmede blijkens SACKUR's toetsing de dampdrukwaarden van vast jodium goed kunnen worden weergegeven.[1]) Ik meen evenwel op dezen grond het door mij berekende traagheidsmoment niet te kunnen verwerpen.

De genoemde toetsing van de dampspanningslijn is door SACKUR uitgevoerd onder gelijktijdige aanname van de uitdrukking 2 van § 2 en van $S_{vast\ bij\ T=0} = 0$. Wij komen hierbij tot de vraag, of deze beide aannamen identisch zijn of met elkaar strijden. Besprekingen met Prof. VAN DER WAALS Jr. betreffende deze quaestie hebben ons tot de volgende opvatting gevoerd. Indien men de entropie van

---

[1]) SACKUR, Ann. der Physik (4) **40** 87 (1913).

een gas bepaalt met behulp van $k \log W$, dan vindt men daarvoor de uitdrukkingen 1 en 2 van § 2; deze waarden zijn geheel onafhankelijk van de entropie van de vaste stof. De gasentropie wordt dan immers gevonden door de waarschijnlijkheid van den gastoestand na te gaan; doet men dit bij temperaturen, waar vaste stof onmogelijk is, dus ver boven het smeltpunt, dan is dus de kans op eene vaste configuratie geheel uit te sluiten. Bij de toetsing van het jodiumevenwicht, waar de temperaturen 1000° K. en meer bedragen, is toch de kans op vaste stof (smeltpunt 387° K.) stellig wel nul te stellen. En daarom zullen m.i. de uitdrukkingen van SACKUR, TETRODE en VAN DER WAALS hier de juiste waarden voor het traagheidsmoment leveren en blijft de toetsing geheel buiten het warmtetheorema, in welken vorm ook.

Heeft men echter de entropie van gas door $k \log W$ vastgelegd — ik wil deze waarden de gasschaal voor de entropie noemen — dan is het de vraag, wat de entropie van vast zal zijn. Men zou deze waarde, òf met behulp van $dS = \frac{dQ}{T}$ kunnen bepalen, òf door de uitdrukking $k \log W$ ook op den vasten toestand toe te passen. Dit laatste is echter alleen te doen bij aanname van één of meer hypothesen betreffende de constitutie van de vaste stof; deze afleidingen moeten dus stellig eene groote mate van willekeur behouden. Bij een éénatomige vaste stof kan men een betrekkelijk eenvoudig mechanisme bedenken, dat met de eigenschappen van vast overeenstemt[1]), maar bij meeratomige vaste stoffen wordt het model noodzakelijk ingewikkelder en daarmee willekeuriger.[2])

Neemt men echter aan, zooals vaak gedaan wordt, dat de entropie van vast bij $T = 0$ nul is, dan kan men hiervan uitgaande de entropie van andere toestanden bepalen met behulp van $dS = \frac{dQ}{T}$. Deze entropieschaal, die ik „de schaal voor vast" wil noemen, behoeft nu echter m.i. niet met de gasschaal samen te vallen. En doet ze dit voor één stof, dan behoeft dat nog niet voor alle het geval te zijn. In elk geval behoeft dit samenvallen van beide schalen experimenteele toetsing.

De eenige gegevens uit de litteratuur, welke eene dergelijke toetsing kunnen opleveren, zijn nu m. i.

1e. de theoretische afleidingen van de gasentropie van STERN.

2e. de dampspanningslijn van kwik.

---

1) STERN, Physik. Zeitschr. **14** 629 (1913).

2) STERN, Ann. der Physik. (4) **44** 520 (1914).

3ᵉ. de berekening van $\sum\limits_{vast\, T=0}^{gas} \frac{dQ}{T}$ voor jodium.

1ᵉ. De afleidingen van STERN berusten op de bovenbedoelde aannamen betreffende het mechanisme van vaste stof. De uitdrukkingen van STERN en die van § 2 stemmen in hooge mate overeen, maar dat in zijne uitdrukkingen het constante deel juist is aangegeven, geldt alleen voor het bepaalde beeld, dat STERN zich voor de vaste stof vormt [1]). Een streng bewijs voor het samenvallen van de twee schalen is m. i. door deze afleiding niet geleverd.

2ᵉ. De toetsing van de kwiklijn schijnt voor het samenvallen van beide schalen voor dit geval te pleiten. In eene recente verhandeling in deze Verslagen voert Prof. LORENTZ eene dergelijke toetsing uit [2]). Ik meen het resultaat in verband met het bovenstaande aldus te kunnen weergeven: Neemt men het samenvallen van de bovenbedoelde schalen aan, dan blijkt de grootte van de „elementaire gebieden" ongeveer h^3 te zijn, maar aangezien het samenvallen der schalen niet bewezen is, is aan de conclusie betreffende de grootte der „elementaire gebieden" weinig waarde te hechten. Ik geef hiermede waarschijnlijk de conclusie van het genoemde stuk te streng weer; voor de overige moeilijkheden, welke deze toetsing meebrengt, moet ik naar de geciteerde verhandeling verwijzen. Bedenken wij nu, dat de entropieën van § 2 (van mijne vorige verhandeling) op de aanname berusten, dat de grootte der gebieden werkelijk h^3 is, dan zou, indien althans de gebruikte uitdrukkingen juist zijn en dus ook op de verdamping toegepast mogen worden, het samenvallen van beide schalen voor dit geval waarschijnlijk worden.

3ᵉ. Uit de calorische gegevens over jodium heeft STERN het entropieverschil berekend tusschen vast jodium (J_2) bij $T = 0$ en gasvormig jodium (in atoomtoestand) bij $T = 323$ [3]). STERN gebruikt nu voor de entropie van het gasvormige atomistische jodium de uitdrukking, welke door hem voor éénatomige gassen afgeleid werd en die (zie § 8) betrokken is op vast atomistisch jodium bij $T = 0$ als nultoestand. Het is duidelijk, dat op deze wijze de algebraïsche som van de entropieën van de vaste stoffen bij $T = 0$ berekend kan worden.

Vult men echter voor de entropie van atomistisch gasvormig jodium de waarden van § 2 in, dan vindt men op deze wijze niet de algebraïsche som van de entropieën van de vaste stoffen, maar alleen de entropie van vast jodium (J_2) bij $T = 0$. Indien men dus de entro-

[1]) STERN, l. c.

[2]) Deze Verslagen. **23**. 515. (1914/15).

[3]) STERN, Ann. der Physik. (4) **44** 513 e.v. (1914).

pieën van § 2 als de juiste aanneemt, dan volgt uit deze berekening, dat de entropie van vast jodium (J_2) bij $T=0$ niet nul, maar — 7.6 wordt. Zóó geïnterpreteerd, zou dit voor jodium tegen het samenvallen van beide entropieschalen pleiten.

10. Ik meen met deze interpretatie ook in overeenstemming te kunnen komen met de dampspanningsbepalingen van vast jodium. De „chemische constante" van jodium, welke aangegeven wordt door $C = \frac{S'_{gas} - c_p + R l n R - S_{vast\,T=0}}{2\,3\,R}$, waarin S'_{gas} de entropieconstante volgens de gasschaal voorstelt en waarin $S_{vast\ T=0}$ gewoonlijk tevens nul gesteld wordt (wat dus m. i. in de gasschaal niet het geval behoeft te zijn) is volgens SACKUR 3,27 [1]). De entropieconstante van het gas wordt door SACKUR berekend in de aanname, dat het traagheidsmoment, berekend uit den gemiddelden molekuulstraal (brekingsindex) het juiste is. Daar nu de traagheidsstraal, welke door mij in mijne eerste mededeeling werd berekend, $\frac{2.26}{0.41}$ of 5.5 maal kleiner is en het traagheidsmoment dus ongeveer 30 maal kleiner is, zou de waarde van S'_{gas}, waarin het traagheidsmoment M als $R l n M$ voorkomt [2]), bij gebruik van de door mij gevonden waarde $R l n$ 30 of 6,75 kleiner worden. Wil men derhalve de waarde 3,27 voor de „chemische constante" behouden, dan zou dus $S_{vast\ T=0}$ niet nul genomen moeten worden, maar — 6,75, wat bevredigend met het resultaat van het eind van § 9 overeenstemt. Ik meen hierin dus niets anders te kunnen zien dan eene bevestiging van de juistheid van mijne vroegere berekening.

11. Het bovenstaande zou ik derhalve aldus willen samenvatten:

1e. uit de dampspanningslijn van kwik blijkt de entropie van vast kwik bij het absolute nulpunt in de gasschaal ongeveer nul te zijn.

2e. uit de calorische gegevens van jodium volgt, dat de entropie van vast jodium (J_2) bij $T=0$, ongeveer — 7 is.

3e. uit de berekening van mijne vorige mededeeling blijkt, dat de traagheidsstraal van J_2 ongeveer vijfmaal kleiner is dan de gemiddelde molecuulstraal, uit den brekingsindex bepaald.

4e. bij gebruik van deze traagheidsstraal levert de toetsing van de dampspanningslijn van jodium voor de entropie van vast jodium eene waarde van ongeveer — 7 in overeenstemming met de tweede conclusie.

5e. de geciteerde gegevens laten geen toetsing toe van het warmtetheorema.

---

1) SACKUR, l. c.

2) Deze Verslagen. 23. 690 (verg. 2) (1914/15).

6e. de berekeningen van MANDERSLOOT voeren in overeenstemming met de derde conclusie tot traagheidsmomenten, welke kleiner zijn dan met de gemiddelde molecuulstralen overeenkomen. (brekingsindex, inwendige wrijving en *b*-waarden van de toestandsvergelijking). [1])

12. *Andere evenwichten van het type* $AB \rightleftarrows A + B$.

De gegevens, welke in de litteratuur over andere evenwichten van het bovenstaande type te vinden zijn, laten geen van alle eene voldoend nauwkeurige berekening van de traagheidsmomenten toe.

Over de waterstofdissociatie bestaat een zeer interessant onderzoek van LANGMUIR, die uit de abnormaal hooge energie, welke noodig is om wolfraamdraden in een waterstofatmosfeer op hooge temperatuur te houden, tot dissociatie van de waterstofmoleculen besluit en den dissociatiegraad uit deze energiemetingen tracht te berekenen. [2]) Deze berekeningen kunnen door onvoldoende nauwkeurigheid der daarvoor benoodigde grootheden niet anders dan globale waarden leveren. Uit de waarden van den dissociatiegraad, welke LANGMUIR als de meest waarschijnlijke beschouwt, heb ik met behulp van verg. 4 en 4*a*, resp. 6 en 6*a* van mijne vorige mededeeling het traagheidsmoment berekend; de grenzen voor de aldus gevonden waarden voor $\log M$ bedragen -44.3 (TETRODE en VAN DER WAALS bij $\lambda = 0$) en -45.3 (VAN DER WAALS bij $\lambda = 20\,\mu$). Uit dit traagheidsmoment zou voor den atoomafstand de waarde 8.10^{-11} resp. $2.5.10^{-11}$ c.M. volgen. Nu is het traagheidsmoment van waterstof m. i. voldoende nauwkeurig bekend om deze waarden te kunnen verwerpen en te concludeeren, dat de waarden, welke door LANGMUIR aangegeven worden, niet juist zijn.

Omgekeerd ware het stellig van belang met behulp van de vergelijkingen 4 en 6 en van de grootte van het traagheidsmoment van waterstof, zooals het volgens andere methoden gevonden wordt [3]), eene interpretatie van de door LANGMUIR gevonden verschijnselen te zoeken.

De chloordissociatie is bij temperaturen tusschen 1700 en 2000 K door PIER nagegaan; ook deze waarden zijn door de groote experimenteele bezwaren, die dit onderzoek meebrengt, niet nauwkeurig. [4]) Berekent men voor dit geval de grootte van het traagheidsmoment,

---

[1]) MANDERSLOOT, Dissertatie. Utrecht. 1914. Zie ook: Deze Verslagen. 23. 696. (1914/15).

[2]) LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. 34. 860. (1912).

[3]) Zie voor het traagheidsmoment van waterstof o.a. EINSTEIN en STERN, Ann. der. Physik. (4) 40. 551. (1913).

[4]) PIER, Zeitschr. f. physik. Chemie. 62. 417. (1908).

dan vindt men waarden, voor *log M*, welke tusschen ca. — 54 en — 37 varieeren. Nu kunnen wij stellig de kleinste waarden uitsluiten, omdat deze gevonden worden uit de bepalingen bij de laagste temperaturen, waar de dissociatiegraad zeer klein is en dus een kleine absolute fout sterk vergroot in de evenwichtsconstante tot uiting komt. Maar ook bij de hoogere temperaturen varieert de waarde van *log M* te veel om bevredigende conclusies te trekken.

Met de broomdissociatie staat het iets gunstiger. Indien men de vergelijkingen 4 en 6 op de door PERMAN en ATKINSON [1]) gevonden waarden toegepast, vindt men weder, dat de bepalingen bij de laagste temperaturen, waar de dissociatiegraad zeer klein is, voor de berekening onbruikbaar zijn. Indien men de term met v uit verg. 6 weglaat, kan men deze voor de broomdissociatie in den volgenden vorm brengen:

$$\frac{\Sigma n E_{T=0}}{4.571\,T} + \log M = -\log \frac{x^2}{1-x^2} + \frac{3}{2} \log T - 38.302, \quad . \quad (14)$$

waarin x de dissociatiegraad bij atmosferische drukking voorstelt. Toepassing van deze uitdrukking op de experimenteele bepalingen levert nu het volgende tabelletje:

TABEL VI.

t	x	2e lid van (14)	$(TC_9)_{\lambda=0}$	$\left(\frac{\Delta TC_9}{\Delta T}\right)_{\lambda=0}$
900	0.0148	—30.039	35236	
				—40.75
950	0.0253	—30.477	37273	
				—39.85
1000	0.0398	—30.845	39266	
				—40.75
1050	0.0630	—31.220	41304	
				gem. —40.45

De aldus gevonden waarde van — 40.45 levert voor den traagheidsstraal 4.10^{-10} cM. Indien de experimenteele bepalingen geene groote fouten bevatten, volgt uit deze berekening dus een zeer kleine traagheidsstraal. En deze straal zou nog kleiner worden gevonden, indien de term met v in rekening werd gebracht. Ik meen echter aan deze waarde geen groot gewicht te mogen toekennen, omdat de waarden van de vijfde kolom onderling te veel afwijken en de bepalingen minder talrijk en minder nauwkeurig zijn dan bij de joodiumdissociatie. De nauwkeurigheid is hier weer kleiner, omdat het evenwicht bij deze bepalingen sterk éénzijdig is gelegen.

[1]) PERMAN en ATKINSON, Z. phys. Chem. **33**. 215. 577 (1900). Zie ook: ABEGG. Handbuch **4**. **2**. 233 (1913).

13. *Het evenwicht* $2AB \rightleftarrows A_2 + B_2$.

Indien men de beschouwingen van Prof. VAN DER WAALS Jr. op volkomen analoge wijze toepast op het evenwicht $2AB \rightleftarrows A_2 + B_2$, vindt men voor de dissociatiekonstante:

$$\frac{n_{A_2} n_{B_2}}{n_{AB}^2} = e^{-\frac{\Sigma n E_{T=0}}{RT}} \frac{m_{A_2}^{3/2} m_{B_2}^{3/2}}{m_{AB}^3} \frac{M_2 M_3}{M_1^2} \frac{\left(1-e^{-\frac{\nu_1 h}{kT}}\right)^2}{\left(1-e^{-\frac{\nu_2 h}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{\nu_3 h}{kT}}\right)}, \quad (15)$$

waarin M_1, M_2 en M_3 de traagheidsmomenten, ν_1, ν_2 en ν_3 de trillingen van de moleculen AB, A_2 en B_2 voorstellen.

Indien men met behulp van de entropiewaarden van § 2 de waarde van K bepaalt, krijgt men, afgezien van de term met de ν-waarden, eene identieke uitdrukking. De uitdrukkingen van SACKUR, TETRODE, VAN DER WAALS Jr. en ook die van STERN, wanneer althans, wat de laatste aangaat, aangenomen wordt, dat het warmtetheorema van NERNST doorgaat, leveren hier dus dezelfde uitkomst.

Wat de toetsing van deze uitdrukking aangaat, moeten wij opmerken, dat in verg. 15 drie traagheidsmomenten voorkomen en dat dus uit de evenwichtswaarden alleen de verhouding der traagheidsmomenten te bepalen is.

De waarde van $\Sigma n E_{T=0}$, welke bij het evenwicht $J_2 \rightleftarrows 2J$ uit den aard der zaak niet direct bepaald kan worden, is hier gewoonlijk te berekenen uit de calorische gegevens van BERTHELOT, THOMSEN e.a.

Uit verg. 15 volgt voor de transformatie-energie:

$$\Sigma n E = \Sigma n E_{T=0} + \frac{N h \nu_2}{e^{\frac{\nu_2 h}{kT}} - 1} + \frac{N h \nu_3}{e^{\frac{\nu_3 h}{kT}} - 1} - 2 \frac{N h \nu_1}{e^{\frac{\nu_1 h}{kT}} - 1} \quad . \quad . \quad (16)$$

Kent men derhalve de ν-waarden uit de soortelijke warmten, dan is uit de thermochemische bepaling van $\Sigma n E$ de waarde van $\Sigma n E_{T=0}$ te bepalen. Gewoonlijk zijn de ν-termen zóó klein, dat ze geen merkbare afwijkingen tusschen deze grootheden veroorzaken.

Bij lage temperaturen heeft in verg. 15 de term met de trillingsgetallen ongeveer de waarde 1. Het materiaal, dat toetsing toelaat, bestaat nu voor een groot deel uit bepalingen van electromotorische krachten van gasketens, waarbij de trillingsterm dus weggelaten mag worden. De overeenstemming met SACKUR's uitdrukkingen wordt dan echter volkomen en voor de toetsing van deze bepalingen kan ik dus naar zijne verhandeling verwijzen[1]). SACKUR vindt goede overeenstemming tusschen de experimenteele bepalingen en zijne uitdrukkingen, waaraan het traagheidsmoment ten grondslag ligt, dat

[1]) SACKUR, Ann. der Physik. (4) **40** 101 e.v. (1913).

uit de gemiddelde molecuulstralen (b van de toestandsvergelijking, brekingsindex en inwendige wrijving) volgt. Bij hoogere temperaturen krijgt echter de term met ν invloed en wij zullen deze dus moeten nagaan; volledigheidshalve heb ik de waarden van de gasketens ook in onderstaande tabellen opgenomen.

14. *Het evenwicht* $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$.

De vormingswarmte van 2HCl uit H_2 en Cl_2 wordt door THOMSEN en BERTHELOT overeenstemmend aangegeven op 44000 cal. De soortelijke warmten van H_2 en HCl wijken bij kamertemperatuur weinig van 5 af; de trillingsenergie is hier dus nog onmerkbaar. De correspondeerende termen met ν kunnen dus in 16 worden weggelaten. De soortelijke warmte van chloor bedraagt bij $T = 616.4$ volgens opgave van STRECKER 8.130—1.985 = 6.145 (bij constant volume)[1]. Deze waarde correspondeert met $\lambda = 9.5\,\mu$ (zie verg. 12). Substitueert men dit in verg. 16, dan blijkt ook de term met ν_3 geen merkbare grootte te hebben bij kamertemperatuur; wij mogen dus ΣnE en $\Sigma nE_{T=0}$ gelijk nemen en verg. 15 gaat voor het zoutzuur evenwicht over in:

$$log\,K = -\frac{44000}{4.571\,T} + log\frac{\left(1-e^{-\frac{\nu_1 h}{kT}}\right)^2}{\left(1-e^{-\frac{\nu_2 h}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{\nu_3 h}{kT}}\right)} + log\frac{M_2 M_3}{M_1^2} - 1,458 \quad (17)$$

of

$$log\frac{M_2 M_3}{M_1^2} + log\frac{\left(1-e^{-\frac{\nu_1 h}{kT}}\right)^2}{\left(1-e^{-\frac{\nu_2 h}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{\nu_3 h}{kT}}\right)} = log\,K + \frac{9626}{T} + 1,458 \quad (18)$$

De experimenteele bepalingen, welke eene toetsing van 18 toelaten, zijn de bepalingen van de gasketens van DOLEZALEK[2]) en MÜLLER[3]) en de directie dissociatiebepaling van LÖWENSTEIN[4]).

Vult men de door hen gevonden waarden in 18 in, dan vindt men:

---

1) STRECKER Wied. Ann. **17**. 102 (1882). Zie ook PIER. Zeitschr. f. physik. chem. **62** 416 (1908).

2) DOLEZALEK. Zeitschr. f. physik. Chem. **26** 321 (1898). BODENSTEIN en GEIGER. ibid. **49** 72 (1904).

3) MÜLLER. Zeitschr. f. physik. Chem. **40** 158 (1902). NERNST. Sitz. Ber. Preuss. Akad. 1909. 263.

4) LÖWENSTEIN. Zeitschr. f. physik. Chem. **54**. 715 (1906). De in tabel VII aangegeven waarde is voor de dissociatie van chloor in atomen gecorrigeerd. Zie NERNST. Zeitschr. f. Elektroch. **15** 689 (1909).

TABEL VII.

t	T	$\log K$	Tweede lid van 18	$\log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$	Waarnemer
25	298	— 33.18	0.58	0.58	Müller
30	303	— 32.37	0.86	0.86	Dolezalek
1556	1829	— 5.772	0.95	0.70	Löwenstein
				gem. 0.71	

Bij de twee eerste bepalingen heeft de ν-term geen merkbaren invloed; bij de laatste wel. De waarde van de term voor chloor zal hier stellig overwegen. Brengt men deze in rekening ($\lambda = 9.5\,\mu$), dan vindt men de waarde van kolom 5. Berekent men de waarde van $\log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ uit de gemiddelde molecuulstralen, zooals ze door Sackur worden aangegeven, dan vindt men 0.82, wat dus bevredigend met de gemiddelde waarde 0,71 overeenstemt. Wij moeten dus concludeeren, dat, indien de centra in Cl_2 en H_2 dichter bij elkaar liggen dan met de gemiddelde molecuulstraal overeenkomt, ditzelfde in ongeveer even groote mate het geval is in HCl.

15. *Het evenwicht* $2\,HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$.

Indien wij voor ΣnE de waarde 24200 cal., welke door Ostwald uit Thomsen's metingen berekend werd [1]), in 15 substitueeren, laat deze vergelijking zich transformeeren in:

$$\log \frac{M_2 M_3}{M_1^2} + \log \frac{\left(1 - e^{-\frac{\nu_1 h}{kT}}\right)^3}{\left(1 - e^{-\frac{\nu_2 h}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{\nu_3 h}{kT}}\right)} = \log K + \frac{5294}{T} + 1.968 \,. \quad (19)$$

Toepassing op de bepalingen van Bodenstein en Geiger [2]) en Vogel von Falckenstein [3]) levert hier:

TABEL VIII.

t	T	$\log K$	Tweede lid van 19	Waarnemer
30	303	—18.43	1.01	Bodenstein en Geiger
1024	1297	— 5.20	0.85	Vogel von Falckenstein
1108	1381	— 4.87	0.93	„
1222	1495	— 4.53	0.98	„

[1]) Ostwald. Allgem. Chem. II. **1**, 110.
[2]) Bodenstein en Geiger. Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 70 (1904).
[3]) Vogel von Falckenstein. Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 279 (1909) en **72**, 115 (1910).

Bij $T = 303$ is de invloed van de ν-term nog onmerkbaar; $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ bedraagt dus volgens deze bepaling 1,01. Uit de gemiddelde molecuulstralen vindt men $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2} = 1,11$ in vrij goede overeenstemming daarmede.

Wat de waarnemingen bij hooge temperaturen aangaat, dient opgemerkt te worden, dat de term met ν positief is, omdat de invloed van de broomtrilling de grootste zal zijn. De waarde van $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ wordt dus kleiner dan de getallen van de vierde kolom van bovenstaande tabel. Maar bovendien is de waarde voor *log K* berekend onder de aanname, dat bromium bij de proeftemperaturen niet gedissocieerd is in atomen. Uit de uitdrukking van de broomdissociatie van § 12 (verg. 14) zou echter volgen, dat onder de omstandigheden dezer proeven het bromium voor een groot deel gesplitst is en dat dientengevolge eene groote correctie voor *log K* aangebracht moet worden. Deze correctie maakt echter *log K* kleiner, en de waarde in de vierde kolom wordt dus ook kleiner, wat de overeenstemming met de eerste waarde van $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ nog slechter zou maken. Het is mij niet gelukt deze bepalingen bevredigend met de electromotorische in overeenstemming te brengen. Indien de correctie, welke in de waarnemingen van VOGEL VON FALCKENSTEIN voor de dissociatie van broom in atomen aangebracht moet worden, voldoende nauwkeurig bekend was, zou eene poging gerechtvaardigd zijn om overeenstemming te krijgen tusschen de waarden van $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ door eene verandering in ΣnE. Men zou dan voor de reactiewarmte eene kleinere waarde moeten kiezen; de energie-term in 19 levert dan bij de laagste temperatuur eene grootere daling van de waarde van $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ dan bij de hoogere temperaturen. Dit zou dan tot gevolg hebben, dan de waarde van $\frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ kleiner werd dan met de gemiddelde molecuulstralen correspondeert. Tegen deze poging zou dan echter de waarde pleiten, welke uit BERTHELOT's waarnemingen kan worden afgeleid en welke niet kleiner, maar grooter is dan die van THOMSEN.

16. *Het evenwicht* $2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$.

Daar ook bij dit evenwicht de waarde voor de reactie-energie een

zeer sterken invloed heeft op de waarde der traagheidsmomenten, wil ik trachten deze waarde direct uit de waarnemingen zelve af te leiden op analoge wijze als bij de jodium-dissociatie. Dit is hier mogelijk, omdat het aantal waarnemingen van het joodwaterstof-dissociatie-evenwicht veel grooter is dan van het broomwaterstof-evenwicht.

Vullen wij in 15 de waarden voor de massa's der reageerende moleculen in en bedenken wij, dat in HJ en H_2 de trilling van de atomen bij gewone temperatuur nog niet in het bedrag der soortelijke warmten tot uiting komt, maar dat dit bij jodium wel het geval is (zie § 6), zoodat de trillingsterm van het jodiummolecuul de overheerschende zal zijn, dan laat zich onder verwaarloozing der ν-termen voor HJ en H_2 vergelijking 15 transformeeren in:

$$log \frac{M_2 M_3}{M_1^2} - \frac{\Sigma n E_{T=0}}{4.571\, T} = log\, K + log\left(1 - e^{-\frac{\nu_3 h}{kT}}\right) + 2.263 \quad . \quad (20)$$

Vullen wij nu voor λ_8 de waarde $15\,\mu$ in (zie § 6), dan leveren de waarnemingen van Stegmüller (gasketens) [1]) en van Bodenstein (directe dissociatiebepalingen) [2]) de volgende tabel: (zie p. 960).

Schrijft men verg. 20 in de gedaante:

$$C = T\, log \frac{M_2 M_3}{M_1^2} - \frac{\Sigma n E_{T=0}}{4.571}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

waarin C de waarde van het tweede lid van 20 voorstelt, telkens met de bijbehoorende absolute temperatuur vermenigvuldigd, dan moeten in eene graphische voorstelling, waarin C als functie van T wordt afgezet, de waarnemingen eene rechte lijn vormen. Graphisch blijkt dan, dat door de waarnemingen eene rechte getrokken kan worden met de parameters $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2} = 1{,}184$ en $\frac{\Sigma n E_{T=0}}{4.571} = 529$; de waargenomen punten zijn dan aan beide zijden van deze lijn verspreid. Voor de uitdrukking van het joodwaterstofevenwicht volgt dan:

$$log\, K = -\frac{529}{T} - log\left(1 - e^{-\frac{972}{T}}\right) - 1{,}079 \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Stellig zal men in de parameters geringe wijziging kunnen brengen zonder de overeenstemming tusschen berekende en gevonden waarden merkbaar slechter te maken; uit onderstaande tabel blijkt, dat de fouten in de waarnemingen bij de laagste temperaturen vrij groot zijn, maar dat de uitdrukking 22 de overige waarnemingen bevredigend weergeeft.

---

[1]) Stegmüller. Zeitrchr. f. Elektrochem. **16**, 85 (1910).

[2]) Bodenstein. Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 295 (1899).

TABEL IX.

t	*T*	*log K*	ν term	Tweede lid van 20	Waarnemer
31.6	304.6	— 2.925	— 0.018	— 0.680	STEGMÜLLER
55.2	328.2	— 2.692	— 0.023	— 0.452	„
81.6	354.6	— 2.416	— 0.029	— 0.182	„
280	553	— 1.931	— 0.082	+ 0.250	BODENSTEIN
300	573	— 1.905	— 0.088	0.270	„
320	593	— 1.878	— 0.094	0.291	„
340	613	— 1.851	— 0.100	0.312	„
360	633	— 1.823	— 0.105	0.335	„
380	653	— 1.794	— 0.111	0.358	„
400	673	— 1.765	— 0.117	0.381	„
420	693	— 1.735	— 0.123	0.405	„
440	713	— 1.705	— 0.128	0.430	„
460	733	— 1.675	— 0.134	0.454	„
480	753	— 1.644	— 0.140	0.479	„
500	773	— 1.612	— 0.145	0.506	„
520	793	— 1.580	— 0.151	0.532	„

TABEL X.

T	*log K* (gev.)	*log K* (ber.)	*T*	*log K* (gev.)	*log K* (ber.)
304.6	— 2.925	— 2.798	653	— 1.794	— 1.778
328.2	— 2.692	— 2.668	673	— 1.765	— 1.748
354.6	— 2.416	— 2.542	693	— 1.735	— 1.719
553	— 1.931	— 1.954	713	— 1.705	— 1.693
573	— 1.905	— 1.914	733	— 1.675	— 1.667
593	— 1.878	— 1.877	753	— 1.644	— 1.642
613	— 1.851	— 1.842	773	— 1.612	— 1.618
633	— 1.823	— 1.810	793	— 1.580	— 1.595

hooge temperaturen zijn dissociatiebepalingen uitgevoerd door VOGEL VON FALCKENSTEIN [1]). Deze zijn uitgevoerd door meting van den partiaaldruk van de waterstof, waarbij gebruik gemaakt werd van de permeabiliteit van platina voor dit gas en van de niet-doorlaatbaarheid voor de andere gassen. Uit de waarden van dezen druk werden de evenwichtsconstanten berekend, welke in onderstaande tabel zijn opgenomen in de vierde kolom.

TABEL XI.

t	T	x	$\log K$	$\log K$ (corr.)	$\log K$ (uit 22)
1022	1295	0.329	— 1.221	— 1.368	— 1.210
1217	1490	0.3755	— 1.044	— 1.384	— 1.115

De waarden van de vierde kolom zijn berekend onder de aanname, dat al het jodium als J_2 aanwezig is; dit is nu stellig volgens de bepalingen van de jodiumdissociatie niet het geval (zie § 5). Bij deze temperaturen is het jodium reeds merkbaar in atomen gesplitst en vooral bij de lage jodiumspanning dezer proeven zal de splitsing groot zijn. Door de correctie, welke hiervoor aangebracht moet worden, wordt $\log K$ van kolom 4 kleiner.

Wij denken ons, dat het jodium gedeeltelijk gesplitst is in atomen (splitsingsgraad y), dan is de totaaljodiumdruk dus niet gelijk aan den waterstofdruk, maar $1+y$ maal grooter. Noemen wij den waterstofdruk P_{H_2}, den totaaldruk P, dan hebben wij dus voor de partiaalspanningen van waterstof, jodiumatomen, jodiummoleculen en joodwaterstof:

$$P_{H_2} \quad , \quad 2y\,P_{H_2} \quad , \quad (1-y)\,P_{H_2} \quad \text{en} \quad P-(2+y)\,P_{H_2}.$$

De evenwichtsconstante voor joodwaterstof wordt dus:

$$K_{HJ} = \frac{P^2_{H_2}(1-y)}{[P-P_{H_2}(2+y)]^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

en die voor de jodiumdissociatie, uitgedrukt in partiaaldrukkingen:

$$K_{J_2} = \frac{4y^2}{1-y}\,P_{H_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Nu volgt uit de vergelijking voor de jodiumdissociatie (verg. 13) voor de evenwichtsconstante (in partiaaldrukkingen; drukeenheid de atmosfeer):

$$\left.\begin{array}{ll} T=1295 & \log K_{J_2} = -0.668 \\ T=1490 & \log K_{J_2} = +0.148 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

[1]) l.c.

Vult men nu de waarden van 25 en de gevonden waarden voor P_{H_2} in 24 in, dan is daaruit y te berekenen. Deze waarde van y in 23 gesubstitueerd, levert de waarden $log\ K$ (corr.) van tabel XI. Berekent men de waarde van $log\ K$ uit 22, dan krijgt men de getallen van de zesde kolom van tabel XI, die dus merkbaar van die van de vijfde kolom afwijken. Deze afwijking kan echter worden verklaard, doordat de termen met ν van HJ en misschien ook die van H_2 een rol spelen bij deze hooge temperaturen; de term met HJ zal de waarde van $log\ K$ volgens 22 kleiner maken. De jodiumtrilling, welke bij lage temperaturen overheerscht, zal dit ook bij hooge temperaturen blijven doen. De waarde van den jodiumterm bedraagt bij $T = 1295$ —0.277 en bij $T = 1490$ —0.319; de term, welke door de trilling van de atomen in HJ in de uitdrukking 22 optreedt, blijft dus beneden dit bedrag en op deze wijze is dus waarschijnlijk tot overeenstemming te komen, daar de afwijkingen tusschen de getallen van de vijfde en zesde kolom kleiner zijn dan de genoemde. Bovendien is in de keuze van de parameters van de rechte (verg. 21) nog eenige variatie mogelijk.

De vergelijking 22, welke dus bevredigend in overeenstemming is met alle bepalingen van het joodwaterstofevenwicht, levert voor $log \frac{M_2 M_3}{M_1^2}$ de waarde 1,184. Berekent men uit de gemiddelde moleculstralen, zooals ze door SACKUR worden aangegeven, de waarde van de genoemde uitdrukking, dan vindt men 1,21, welke dus goed met de vorige overeenstemt.

Uit formule 22 volgt voor $\Sigma n E_{T=300}$ de waarde 2530 cal.; deze waarde wijkt slechts weinig af van die, welke door NERNST bij zijne berekeningen gebruikt werd;[1]) de meeste gegevens, welke uit directe calorische bepalingen afgeleid kunnen worden, zijn onbruikbaar.

17. Uit de berekeningen van de dissociatie-evenwichten van de drie halogeenwaterstoffen komen wij dus tot de conclusie, dat het quotient der traagheidsmomenten overeenstemt met dat, hetwelk uit de gemiddelde molecuulstralen berekend wordt.

Deze conclusie, waartoe SACKUR met behulp van zijne uitdrukkingen reeds vroeger gekomen is, maar welke slechts globaal bedoeld was, blijkt dus ook met de uitdrukking van Prof. VAN DER WAALS Jr., waarin rekening gehouden wordt met de trillingen der atomen, in overeenstemming te zijn.

Amsterdam, Dec. 1914. *Anorg. Chem. Lab. der Universiteit.*

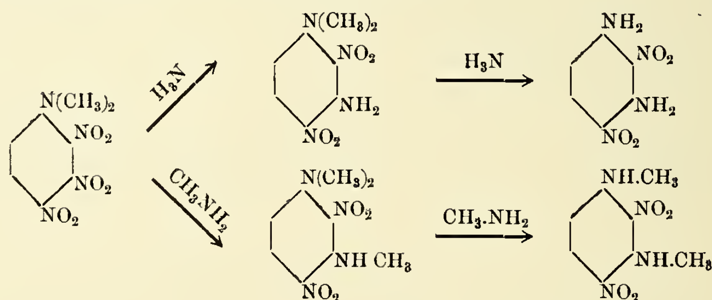
[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 687 (1909).

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt, ook namens Mej. D. W. WENSINK, eene mededeeling aan: „*Over de inwerking van ammoniak en methylamine op 2.3.4.-trinitrodimethylaniline.*"

Zoowel 3.4.6.- als 2.3.4.-trinitrodimethylaniline bevat eene bewegelijke nitrogroep (op de plaats 3), welke gemakkelijk vervangen wordt bij de inwerking van ammoniak en aminen [1]. De bewegelijkheid dier groep is echter in het in de tweede plaats genoemde product aanzienlijk grooter, zooals te verwachten was. Overgiet men bijv. het bij 154° smeltende 2.3.4.-trinitrodimethylaniline met sterke alkoholische ammoniak, dan wordt reeds bij de gewone temperatuur de nitro-groep door de amino-groep vervangen, terwijl het andere, bij 196° smeltend product onder deze omstandigheden geenerlei reactie vertoont en verhitting noodig is, om ze tot stand te brengen.

Verhit men echter de bij 154° smeltende verbinding, dan wel het daaruit door ammoniak gevormde 2.4.-dinitro-3-aminodimethylaniline, in een toegesmolten buis op 125° met alkoholische ammoniak, dan blijkt merkwaardigerwijze de dimethylaminogroep door amino vervangen te worden, onder vorming van 2.4.-dinitro-1.3.-phenyleendiamine. [2])

Op volmaakt analoge wijze reageert methylamine, waarbij 2.4.-dinitrodimethylphenyleendiamine ontstaat:



Lost men b.v. 0,5 gr. 2.3.4.-trinitrodimethylaniline in alcohol op en voegt bij de oplossing eenige cM^3. sterke alkoholische ammoniak, dan kristalliseert er na korten tijd een fraai lichtgeel product uit, dat, uit aceton omgekristalliseerd, bij 162° smelt.

De stikstofbepaling gaf 24.70 en 24.52% N.

ber. voor $C_6H_2(NO_2)_2\,N(CH_3)_2\,NH_2$ 24.6% N.

Verhit men evenwel dit product, dan wel het oorspronkelijke, bij 154°

---

1) VAN ROMBURGH, Zittingsverslag 23 Febr. 1895.

2) In de aangehaalde verhandeling is aangetoond, dat er inderdaad derivaten van m. phenyleendiamine ontstaan.

smeltend, eenige uren daarmede in een toegesmolten buis op 125°, dan vindt men, na afkoeling, in de buis een rijkelijke hoeveelheid van een in bruinachtige naalden kristalliseerende stof, die zeer moeilijk in de gewone oplosmiddelen oplost. Door omkristalliseeren uit kokend methylsalicylaat kon het in fraaie lichtbruine of oranje naalden verkregen worden, die zich bij omstreeks 250° ontleden[1]).

De elementairanalyse gaf het volgende resultaat:

C 36,22 %, H 3,55 %, N 28,18 %; berekend voor $C_6H_2(NO_2)_2.(NH_2)_2$: C 36,36 % H 3,01 % N 28,28 %.

In de oorspronkelijke moederloog van de bruine naalden in de buis, kon de aanwezigheid van dimethylamine aangetoond worden. Daartoe werd zij met zoutzuur aangezuurd en tot droog ingedampt. Het residu — mengsel van salmiak met ev. zoutzure dimethylamine — trokken we met absoluten alkohol uit. Na den alkohol afgedestilleerd te hebben, bleef een weinig van een zout achter, dat, na afwasschen met absoluten alkohol, ter verwijdering van sporen nitroverbinding, in alkoholische oplossing door kokende kali ontleed werd. Het destillaat gaf met 1-broom 2.4-dinitrobenzol gele, bij 87° smeltende, kristallen van 2.4.-dinitrodimethylaniline, waarmede dus het dimethylamine was aangetoond.

Het 2.3.4.-trinitrodimethylaniline geeft met methylamine in alkoholische oplossing, na eenigen tijd staan, gele bij 125° smeltende kristallen van 2.4.-dinitro 3.-methylaminodimethylaniline.

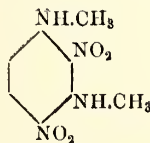
Stikstofbepaling: Gev. 23.32 % N.

Ber. voor $C_6H_2(NO_2)_2NHCH_3N(CH_3)_2$ 23.33 % N.

Bij verhitting met methylamine in een toegesmolten buis op 125° ontstaat hieruit een bij 169° smeltende stof.

Stikstofbepaling: Gev. 25.0 %; ber. voor $C_6H_2(NO_2)_2(NHCH_3)_2$ 24.8 % N.

Deze door Blanksma[2]) reeds bereide verbinding heeft de structuurformule:



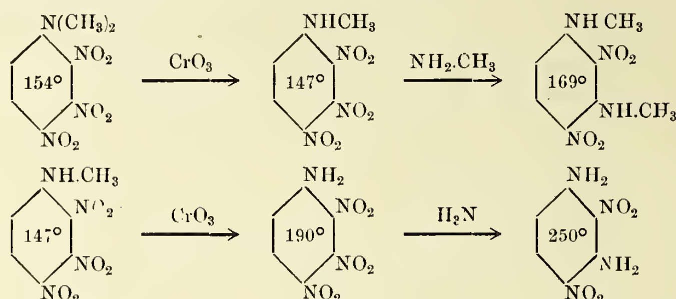
Dit kon ook nog bewezen worden door de bij 154° smeltende trinitroverbinding met chroomzuur in azijnzure oplossing voorzichtig te oxydeeren, waardoor de bij 147° smeltende monomethylverbinding ontstaat. Deze geeft met alkoholische methylamine-oplossing het bij 169° smeltende *m*-phenyleendiamine-derivaat.

---

1) Barr, B. **21**, 1545 (1888).

2) Rec. **27**, 54 (1908).

Voortgezette oxydatie met chroomzuur doet uit de bij 154° smeltende trinitroverbinding een 2.3.4.-trinitroaniline ontstaan (Smpt 190°), dat door behandeling met ammoniak het boven beschreven 2.4.-dinitro-*m*-phenyleendiamine geeft.



Utrecht. *Org. Chem. Lab. d. Univ.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. DROSTE: „*Over het veld van een enkel centrum in* EINSTEIN'*s theorie der zwaartekracht.*"

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

1. De vergelijkingen, die in de theorie van EINSTEIN en GROSSMANN[1]) het zwaartekrachtsveld bepalen, zijn niet lineair en dientengevolge is het veld, dat bij den tensor $\mathfrak{T}^{(1)}_{\sigma\nu} + \mathfrak{T}^{(2)}_{\sigma\nu}$ $(\sigma,\nu = 1, 2, 3, 4)$ behoort, niet de 'som' der velden, die behooren bij de tensoren $\mathfrak{T}^{(1)}_{\sigma\nu}$ en $\mathfrak{T}^{(2)}_{\sigma\nu}$. Wel vertoonen de vergelijkingen eene zekere homogeniteit: vermenigvuldigt men alle g's met den constanten factor λ en de $\mathfrak{T}$'s eveneens, dan blijven de vergelijkingen

$$\sum_{\nu} \frac{\partial \mathfrak{T}_{\sigma\nu}}{\partial x_\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\sigma} \gamma_{\mu\rho} \mathfrak{T}_{\rho\nu} \qquad (\varrho = 1, 2, 3, 4) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sqrt{-g}\, \gamma_{\alpha\beta} g_{\sigma\mu} \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\beta} \right) = \varkappa \left(\mathfrak{T}_{\sigma\nu} + \mathfrak{t}_{\sigma\nu} \right) \qquad (\sigma,\nu = 1, 2, 3, 4) \quad . \quad (2)$$

geldig, indien zij dat voor de vermenigvuldiging waren. Maar toch volgt daaruit geenszins, dat er een veld mogelijk zou zijn, welks g's en $\mathfrak{T}$'s het λ-voud van een gegeven veld zouden zijn. Veeleer is het

[1]) I. Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation, Leipzig bij B. G. TEUBNER. Deze verhandeling is overgedrukt in 'Zeitschrift für Mathematik und Physik', deel 62.

II. Kovarianzeigenschaften der Feldgleichungen der auf die verallgemeinerte Relativitätstheorie gegründeten Gravitationstheorie. Zeitschr. für Math. u. Phys., deel 63.

tegendeel het geval en dit vindt zijne oorzaak in de bijkomstige voorwaarde, dat bij oneindig toenemenden afstand tot de plaatsen, waar $\mathfrak{T}_{\sigma\nu}$ van nul verschilt, g_{11}, g_{22} en g_{33} naar -1, g_{44} naar c^2 moet convergeeren.

Deze opmerkingen zijn voldoende om te doen inzien, dat de berekening van zwaartekrachtsvelden in de nieuwe theorie onvergelijkelijk veel moeilijker is, dan in de oude (die van NEWTON). In de laatste kan men door eene integratie het veld vinden; in de nieuwe theorie is dit blijkens het bovenstaande niet mogelijk. Nu zijn de vergelijkingen (2) er echter op aangelegd, voor oneindig zwakke velden over te gaan in vergelijkingen van POISSON en daardoor kan men de oplossing dier vergelijkingen terugbrengen tot de oplossing van vergelijkingen van POISSON, indien men zich tevreden stelt met achtereenvolgende benaderingen. Men begint nl. te onderstellen, dat de g's en γ's weinig verschillen van de waarden, die ze in het oneindige moeten hebben; dit komt hierop neer, dat men de kwadraten en producten van de verschillen met die 'waarden in het oneindige' verwaarloost. Men krijgt dan tien vergelijkingen van POISSON op te lossen en vindt de verschillen aangedaan met den factor $\varkappa$. Daarna voert men eene nieuwe correctie in, vermenigvuldigd met den factor $\varkappa^2$; deze nieuwe correctie is evenzeer de oplossing eener vergelijking van POISSON, wier tweede lid nu echter berekend is met behulp der eerste correctie. Zoo onbepaald voortgaande, verkrijgt men de geheele oplossing in den vorm eener machtreeks in $\varkappa$. In het geval eener bolvormige massa, als onsamendrukbare vloeistof te beschouwen, heeft H. A. LORENTZ het veld uitgerekend, de termen, die met $\varkappa^3$ en hoogere machten van $\varkappa$ zijn vermenigvuldigd, daarbij verwaarloozend. De bij deze berekening gebruikte methode, zooals ik die heb verstaan uit de mondelinge mededeelingen van Prof. LORENTZ, heb ik trachten te volgen in de berekening van het veld van twee bolvormige, ten opzichte van elkaar rustende lichamen, die ik in eene latere mededeeling hoop te laten volgen.

2. De berekening van het veld van een enkel centrum vereischt slechts die van drie functies van den afstand tot het middelpunt, hetgeen men op de volgende, door Prof. LORENTZ aangegeven wijze kan inzien.

Laat de oorsprong gekozen zijn in het middelpunt van den aantrekkenden bol. Het is duidelijk, dat de g's en de γ's slechts functies van den afstand r tot het middelpunt kunnen zijn. In een punt P, gelegen op de x-as, zij $g_{11}=u$, $g_{22}=g_{33}=v$ en $g_{44}=w$. Daar het veld stationair voorondersteld wordt, is $g_{14}=g_{24}=g_{34}=g_{41}=g_{42}=g_{43}=0$

en, daar omkeering van eene der drie coördinaatassen geen invloed op ds^2 kan hebben, zijn ook g_{12}, g_{13}, g_{23}, g_{21}, g_{31} en g_{32} nul. Dus wordt

$$ds^2 = udx^2 + v\,(dy^2 + dz^2) + wdt^2$$
$$= v\,(dx^2 + dy^2 + dz^2) + (u-v)\,dx^2 + wdt^2.$$

In deze uitdrukking stelt $dx^2 + dy^2 + dz^2 = dl^2$ het kwadraat van een lijnelement in de ruimte (x, y, z) voor; dx^2 is niets anders dan dr^2. Men kan dus ook schrijven

$$ds^2 = vdl^2 + (u-v)\,dr^2 + wdt^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en dit bevat niets, dat op de bizondere ligging van het punt P betrekking heeft. Had men dus P op eene hulpas x' genomen, d.w.z. had men P willekeurig genomen, dan ware ds^2 toch door (3) gegeven geweest. Zijn x, y, z de coördinaten van P, dan is

$$dl^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2, \; dr = \frac{x}{r}\,dx + \frac{y}{r}\,dy + \frac{z}{r}\,dz$$

en dus wordt

$$ds^2 = v\,(dx^2 + dy^2 + dz^2) + (u-v)\left(\frac{x}{r}\,dx + \frac{y}{r}\,dy + \frac{z}{r}\,dz\right)^2 + wdt^2,$$

waarin u, v en w functies van r zijn. Uit den vorm ds^2 volgen voor de g's onmiddellijk de waarden, die in het onderstaande schema zijn opgeschreven:

$$\begin{array}{cccc}
v + \frac{x^2}{r^2}(u-v) & \frac{xy}{r^2}(u-v) & \frac{xz}{r^2}(u-v) & 0 \\
\frac{xy}{r^2}(u-v) & v + \frac{y^2}{r^2}(u-v) & \frac{yz}{r^2}(u-v) & 0 \\
\frac{xz}{r^2}(u-v) & \frac{yz}{r^2}(u-v) & v + \frac{z^2}{r^2}(u-v) & 0 \\
0 & 0 & 0 & w
\end{array}$$

Een dergelijk schema geldt voor de γ's, nl.

$$\begin{array}{cccc}
q + \frac{x^2}{r^2}(p-q) & \frac{xy}{r^2}(p-q) & \frac{xz}{r^2}(p-q) & 0 \\
\frac{xy}{r^2}(p-q) & q + \frac{y^2}{r^2}(p-q) & \frac{yz}{r^2}(p-q) & 0 \\
\frac{xz}{r^2}(p-q) & \frac{yz}{r^2}(p-q) & q + \frac{z^2}{r^2}(p-q) & 0 \\
0 & 0 & 0 & s
\end{array}$$

Hierin zijn p, q en s functies van r, die voldoen aan de betrekkingen

$$up = vq = ws = 1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

hetgeen men het eenvoudigst inziet door P op eene der coördinaat-assen te kiezen.

3. Om nu de differentiaalvergelijkingen te vinden, waaraan u, v en w, of, wat op hetzelfde neerkomt, p, q en s voldoen, maken wij gebruik van de variatiestelling, die voorkomt in de boven aangehaalde tweede verhandeling van EINSTEIN en GROSSMANN en die zegt, dat de eerste variatie van $\int H d\tau$ gelijk is aan

$$\varkappa \int \left(\sum_{\mu\nu} \sqrt{-g}\, T_{\mu\nu}\, \delta\gamma_{\mu\nu} \right) d\tau .$$

Hierin is

$$H = \tfrac{1}{2} \sqrt{-g} \sum_{\alpha\beta\tau\rho} \gamma_{\alpha\beta} \frac{\partial g_{\tau\rho}}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \gamma_{\tau\rho}}{\partial x_\beta} ;$$

de integratie is over een gebied der uitgebreidheid (x, y, z, t) uit te strekken, $d\tau$ is een element van dat gebied, en de variaties moet men nemen uitgaande van de werkelijke (gezochte) waarden van de g's en γ's en zoo, dat zij aan den rand van het gebied nul zijn.

Berekenen wij dus eerst H. Wij moeten daartoe de g's en γ's naar de coördinaten differentieeren; daarna kunnen wij alle grootheden nemen, zooals ze zijn in een punt der x-as op een afstand $r = x$ van den oorsprong, en zoo vinden wij

$$g_{11} = u \;,\; g_{22} = g_{33} = v \;,\; g_{44} = w \;,\; \gamma_{11} = p \;,\; \gamma_{22} = \gamma_{33} = q \;,\; \gamma_{44} = s \,,$$

$$\frac{\partial g_{11}}{\partial x} = u' ,\; \frac{\partial g_{22}}{\partial x} = \frac{\partial g_{33}}{\partial x} = v' ,\; \frac{\partial g_{44}}{\partial x} = w' ,\; \frac{\partial g_{12}}{\partial y} = \frac{\partial g_{21}}{\partial y} = \frac{\partial g_{13}}{\partial z} = \frac{\partial g_{31}}{\partial z} = \frac{u-v}{r} ,$$

$$\frac{\partial \gamma_{11}}{\partial x} = p' ,\; \frac{\partial \gamma_{22}}{\partial x} = \frac{\partial \gamma_{33}}{\partial x} = q' ,\; \frac{\partial \gamma_{44}}{\partial x} = s' ,\; \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial y} = \frac{\partial \gamma_{21}}{\partial y} = \frac{\partial \gamma_{13}}{\partial x} = \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial z} = \frac{p-q}{r} ,$$

$$g = u v^2 w .$$

Hierin beteekenen de accenten differentiaties naar r; de niet opgeschreven grootheden zijn nul.

Laat ons $\sqrt{-g}$ ter bekorting F noemen. Wegens (4) is dan

$$F^2 p q^2 s = -1 . \qquad (5)$$

Voor H vinden wij

$$H = \tfrac{1}{2} F \left\{ p\,(u'p' + 2v'q' + w's') + 4\, \frac{q}{r^2} (u-v)(p-q) \right\} ,$$

of, daar wegens (4)

$$q\,(u-v)(p-q) = q \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{q} \right) (p-q) = -p \left(1 - \frac{q}{p} \right)^2 ,$$

$$u' = -\frac{p'}{p^2} \;,\; v' = -\frac{q'}{q^2} \quad \text{en} \quad w' = -\frac{s'}{s^2}$$

is,

$$H = -\tfrac{1}{2} \digamma p \left\{ \frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2} + \frac{4}{r^2}\left(1-\frac{q}{p}\right)^2 \right\}.$$

De variatiestelling passen wij nu toe op het gebied

$$t_1 \leqq t \leqq t_2 \quad , \quad r_1 \leqq r \leqq r_2 \ ;$$

de eerste variatie van $\int H d\tau$ wordt dan

$$\delta \int H dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 dr \, . \, H = -4\pi \left(t_2 - t_1\right) \delta \int_{r_1}^{r_2} L dr \, ,$$

indien wij stellen

$$L = -Hr^2 = \tfrac{1}{2} \digamma p \left\{ \left(\frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2} \right) r^2 + 4\left(1-\frac{q}{p}\right)^2 \right\}. \quad . \quad (6)$$

Voor

$$\varkappa \int d\tau \sum_{\mu\nu} \sqrt{-g}\, T_{\mu\nu}\, \delta\gamma_{\mu\nu}$$

vinden wij

$$\varkappa \left(t_2 - t_1\right) . \, 4\pi \int_{r_1}^{r_2} r^2 dr \, . \, \digamma \left(T_{11}\delta p + T_{22}\delta q + T_{33}\delta q + T_{44}\delta s\right),$$

zoodat wij verkrijgen

$$\int_{r_1}^{r_2} d\tau \left[\delta\left(-L\right) - \varkappa r^2 \digamma \left(T_{12}\delta p + T_{22}\delta q + T_{33}\delta q + T_{44}\delta s\right)\right] = 0$$

Nu is algemeen

$$\mathfrak{T}_{\sigma\nu} = \sum_{\mu} \sqrt{-g}\, \gamma_{\sigma\mu}\, T_{\mu\nu}$$

en dus in ons geval

$$\mathfrak{T}_{\sigma\nu} = \sqrt{-g}\, \gamma_{\sigma\sigma}\, T_{\sigma\nu} \, ,$$

waaruit volgt

$$\digamma T_{11} = \frac{1}{p}\mathfrak{T}_{11} \ , \ \digamma T_{22} = \frac{1}{q}\digamma_{22} \ , \ \digamma T_{33} = \frac{1}{q}\mathfrak{T}_{33} \quad \text{en} \quad \digamma T_{44} = \frac{1}{s}\mathfrak{T}_{44} \, .$$

Substitueeren wij dit in de gevonden vergelijking en vervangen wij $\int_{r_1}^{r_2} \delta\left(-L\right) dr$ door

$$\int_{r_1}^{r_2} \left[\left\{ \frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right) - \frac{\partial L}{\partial p} \right\} \delta p + \left\{ \frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} \right\} \delta q + \left\{ \frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial s'}\right) - \frac{\partial L}{\partial s} \right\} \delta s \right] dr,$$

dan verkrijgen wij, daar de coëfficienten van δp, δq en δs afzonderlijk nul moeten zijn,

$$\left.\begin{array}{c}\frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial p'}\right)-\frac{\partial L}{\partial p}=\varkappa\frac{r^2}{p}\mathfrak{T}_{11}\ ,\ \frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right)-\frac{\partial L}{\partial q}=\varkappa\frac{r^2}{q}(\mathfrak{T}_{22}+\mathfrak{T}_{33}),\\ \frac{d}{dr}\left(\frac{\partial L}{\partial s'}\right)-\frac{\partial L}{\partial s}=\varkappa\frac{r^2}{s}\mathfrak{T}_{44}\ .\end{array}\right\}\quad(7)$$

Hierin moet F als eene bekende, door (5) gegeven functie van p, q en s worden opgevat.

De tensor $\mathfrak{T}_{\sigma\nu}:\sqrt{-g}$ bezit dezelfde symmetrieëigenschappen als $g_{\sigma\nu}$. Van de vergelijkingen (1) gaat nu alleen de eerste niet in eene identiteit over, maar in

$$\frac{dP}{dr}+\frac{2}{r}(P-Q)+\tfrac{1}{2}\left(\frac{p'}{p}P+2\frac{q'}{q}Q+\frac{s'}{s}S\right)=0,\ .\ \ .\ \ .\quad(8)$$

indien $\mathfrak{T}_{11}=P$, $\mathfrak{T}_{22}=\mathfrak{T}_{33}=Q$ en $\mathfrak{T}_{44}=S$ gesteld worden.

Deze vergelijking vormt met de drie vergelijkingen (7) dan een stelsel van vier differentiaalvergelijkingen ter bepaling van p, q, s en (zeggen wij) P, indien wij, in verband met den aard der stof, tusschen P, Q en S nog twee betrekkingen kennen. Is bv. $Q=P$ en $S=const.$, dan hebben wij het geval van eene onsamendrukbare vloeistof; $Q=P$, $S=f(P)$ stelt het geval van eene samendrukbare vloeistof of gas voor.

4. Het is in sommige gevallen mogelijk uit (7) en (8) nog eene betrekking af te leiden, waarin alleen eerste differentiaalquotienten voorkomen, eene zoogenaamde eerste integraal. Daartoe vermenigvuldigen wij de vergelijkingen (7) achtereenvolgens met p', q' en s' en tellen ze daarna bij elkaar op. Het resultaat kunnen wij schrijven in den vorm

$$\frac{d}{dr}\left[p'\frac{\partial L}{\partial p'}+q'\frac{\partial L}{\partial q'}+s'\frac{\partial L}{\partial s'}\right]+\frac{\partial L}{\partial r}-\frac{dL}{dr}=\varkappa r^2\left(\frac{p'}{p}P+2\frac{q'}{q}Q+\frac{s'}{s}S\right).$$

Uit (6) vinden wij, dat

$$p'\frac{\partial L}{\partial p'}+q'\frac{\partial L}{\partial q'}+s'\frac{\partial L}{\partial s'}-L=\tfrac{1}{2}Fp\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2}+2\frac{q'^2}{q^2}+\frac{s'^2}{s^2}\right)r^2-4\left(1-\frac{q}{p}\right)^2\right\}$$

en

$$\frac{\partial L}{\partial r}=Fpr\left(\frac{p'^2}{p^2}+2\frac{q'^2}{q^2}+\frac{s'^2}{s^2}\right)$$

is, zoodat wij verkrijgen, in verband met (8),

$$\left.\begin{array}{c}\frac{d}{dr}\left[\tfrac{1}{2}Fp\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2}+2\frac{q'^2}{q^2}+\frac{s'^2}{s^2}\right)r^2-4\left(1-\frac{q}{p}\right)^2\right\}\right]+\\ +Fpr\left(\frac{p'^2}{p^2}+2\frac{q'^2}{q^2}+\frac{s'^2}{s^2}\right)=-2\varkappa r^2\frac{dP}{dr}-4\varkappa r(P-Q)\end{array}\right\}\ .\quad(9)$$

Voor de vergelijkingen (7), voluit geschreven, vinden wij, na ze achtereenvolgens met p, $\frac{1}{2}q$ en s te hebben vermenigvuldigd,

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dr}\left(r^2 \varepsilon p \frac{p'}{p}\right) - \tfrac{1}{2} L - 4\varepsilon p \left(1 - \frac{q}{p}\right)\frac{q}{p} = \varkappa r^2 P \\ &\frac{d}{dr}\left(r^2 \varepsilon p \frac{q'}{q}\right) - \tfrac{1}{2} L + 2\varepsilon p \left(1 - \frac{q}{p}\right)\frac{q}{p} = \varkappa r^2 Q \\ &\frac{d}{dr}\left(r^2 \varepsilon p \frac{s'}{s}\right) + \tfrac{1}{2} L = \varkappa r^2 S. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wij tellen nu het dubbele der tweede vergelijking bij de eerste op en verkrijgen zoo

$$\frac{d}{dr}\left[r^2 \varepsilon p \left(\frac{p'}{p} + 2\frac{q'}{q}\right)\right] + \tfrac{1}{2} L = \varkappa r^2 (P + 2Q). \quad . \quad . \quad (11)$$

Trekken wij van het r-voud van (9) het dubbele van (11) af, dan vinden wij

$$r\frac{d}{dr}\left[\tfrac{1}{2}\varepsilon p\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2}\right)r^2 - 4\left(1 - \frac{q}{p}\right)^2\right\}\right] -$$

$$-2\frac{d}{dr}\left[\varepsilon p r^2\left(\frac{p'}{p} + 2\frac{q'}{q}\right)\right] + \tfrac{1}{2}\varepsilon p\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2}\right)r^2 - 4\left(1 - \frac{q}{p}\right)^2\right\} =$$

$$= -2\varkappa\left\{r^3\frac{dP}{dr} + r^2(2P + Q)\right\}$$

of

$$\frac{d}{dr}\left[\tfrac{1}{2}\varepsilon p r\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2}\right)r^2 - 4\left(1 - \frac{q}{p}\right)^2\right\} - 2\varepsilon p r^2\left(\frac{p'}{p} + 2\frac{q'}{q}\right)\right] =$$

$$= -2\varkappa\left\{r^3\frac{dP}{dr} + r^2(2P + Q)\right\}.$$

Bij eene vloeistof is $Q = P$ en wordt

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}\varepsilon p r\left\{\left(\frac{p'^2}{p^2} + 2\frac{q'^2}{q^2} + \frac{s'^2}{s^2}\right)r^2 - 4\left(1 - \frac{q}{p}\right)^2\right\} - 2\varepsilon p r^2\left(\frac{p'}{p} + 2\frac{q'}{q}\right) + \\ &\qquad + 2\varkappa r^3 P = const. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

In dit geval hebben wij dus een eerste integraal. Is S alleen van nul verschillend, indien $r \leq R$ is, dan is hetzelfde het geval met P en Q, onverschillig of $P = Q$ is, of niet. Voor $r < R$ wordt dan in elk geval (12) eene eerste integraal, indien men $P = 0$ stelt. En eene andere eerste integraal kunnen wij in dat geval voor $r > R$ krijgen, door de derde vergelijking (10) van (11) af te trekken, te weten

$$r^2 \varepsilon p\left(\frac{p'}{p} + 2\frac{q'}{q} + \frac{s'}{s}\right) = const. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

5. Het is mij niet gelukt nog andere eerste integralen van het stelsel (10) te vinden; wij zullen ons daarom in hetgeen volgt tevreden stellen met de berekening van de reeds door LORENTZ gevonden benadering; maar wij zullen daartoe van de vergelijkingen (10) uitgaan en bovendien $\mathfrak{T}_{44}$ niet constant onderstellen. Hoe ingewikkeld de verschillende grootheden $\mathfrak{T}_{\sigma\nu}$ ook van elkaar en van het veld mogen afhangen, $\mathfrak{T}_{44}$ zal alleen van r afhankelijk kunnen zijn; wij stellen dus

$$\mathfrak{T}_{44} = \varrho(r).$$

Wij denken ons de waarden van de overige $\mathfrak{T}$'s eerst ten gevolge van het graviteeren van nul verschillend en kunnen daarom bij eerste benadering deze waarden nul nemen. Dan ontwikkelen wij p, q en s naar machten van $\varkappa$ en breken de ontwikkeling af na den term, die in $\varkappa$ van den eersten graad is. Wij vinden zoo uit (10), indien wij termen met $\varkappa^2$, enz. verwaarloozen,

$$\frac{d}{dr}(r^2 p') = 4\,(p-q), \quad \frac{d}{dr}(r^2 q') = -\,2\,(p-q), \quad \frac{d}{dr}(r^2 s') = -\frac{\varkappa\varrho}{c^3}\,r^2$$

Uit de eerste twee vergelijkingen volgt

$$r^2\,(p'+2q') = const. \quad \text{en} \quad r^2\,(p'-q') = const.$$

Daar p' en q' voor $r=0$ eindig moeten zijn, blijken beide constanten nul te zijn, dus $p'=q'=0$ en $p=q=-1$. In p en q komen dus geen termen van de eerste orde voor. Verder wordt

$$r^2 s' = -\frac{\varkappa}{c^3}\int\limits_0^r \varrho r^2 dr = -\frac{\varkappa}{c^3}\,a\,(r),$$

indien wij

$$\int\limits_0^r \varrho r^2 dr = a(r)$$

stellen. Dus

$$s = \frac{1}{c^2} + \frac{\varkappa}{c^3}\int\limits_r^\infty \frac{a}{r^2}\,dr \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

Deze benadering van s heete s_1. Wij gaan nu een stap verder en laten in p, q, s en in de vergelijkingen (10) termen met $\varkappa^2$ staan. Voor L mogen wij zetten

$$L = -\tfrac{1}{2}\,c^5 r^2 {s'_1}^2 = -\tfrac{1}{2}\,\frac{\varkappa^2 a^2}{c r^2}.$$

Wij stellen nu

$$s = s_1 + \zeta,$$

waardoor de derde vergelijking (10) overgaat in

$$-\frac{d}{dr}\left[r^2 F \frac{s_1'}{s_1} + c^3 r^2 \zeta'\right] - \frac{\varkappa^2 \alpha^2}{4\, c r^2} = \varkappa r^2 \varrho.$$

Nu is, nauwkeurig tot op termen van de eerste orde,

$$\frac{F}{s_1} = s_1^{-\frac{3}{2}} = c^3 \left(1 + \frac{\varkappa}{c}\int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr\right)^{-\frac{3}{2}} = c^3 \left(1 - \frac{3\varkappa}{2c}\int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr\right),$$

zoodat wij vinden

$$-\frac{d}{dr}(c^3 r^2 \zeta') - \frac{d}{dr}(r^2 c^3 s'_1) + \frac{3\varkappa}{2c}\frac{d}{dr}\left(r^2 c^3 s'_1 \int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr\right) - \frac{\varkappa^2 \alpha^2}{4 c r^2} = \varkappa r^2 \varrho,$$

hetgeen tengevolge van

$$\frac{d}{dr}(r^2 s_1') = -\frac{\varkappa \varrho}{c^3} r^2$$

overgaat in

$$\frac{d}{dr}(r^2 \zeta') = -\frac{3\varkappa^2}{2c^4}\frac{d}{dr}\left(\alpha \int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr\right) - \frac{\varkappa^2 \alpha^2}{4 c^4 r^2}.$$

Daaruit vinden wij

$$\zeta = \frac{3\varkappa^2}{2c^4}\int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr \int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr + \frac{\varkappa^2}{4c^4}\int_r^\infty \frac{dr}{r^2}\int_0^r \frac{\alpha^2}{r^2}\, dr$$

en dus

$$s = \frac{1}{c^2} + \frac{\varkappa}{c^3}\int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr + \frac{\varkappa^2}{c^4}\left\{\tfrac{3}{2}\int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr \int_r^\infty \frac{\alpha}{r^2}\, dr + \tfrac{1}{4}\int_r^\infty \frac{dr}{r^2}\int_0^r \frac{\alpha^2}{r^2}\, dr\right\}.$$

Op grooten afstand van het aantrekkende centrum kunnen wij $\alpha = \alpha_\infty$ (constant) en $\varrho = 0$ stellen. Daardoor wordt

$$s = \frac{1}{c^2} + \frac{\varkappa \alpha_\infty}{c^3 r} + \frac{\varkappa^2}{4c^4 r}\int_0^\infty \frac{\alpha^2}{r^2}\, dr + \frac{5\varkappa^2 \alpha_\infty^2}{8 c^4 r^2}.$$

Stellen wij nu

$$\frac{1}{2}\varkappa c \alpha_\infty + \frac{1}{4}\varkappa^2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2}{r^2}\, dr = k,$$

dan mogen wij in den laatsten term van s voor $\varkappa^2$ schrijven $4k^2/c^2\alpha_\infty^2$ en vinden zoo

$$s = \frac{1}{c^2}\left(1 + \frac{2k}{c^2 r} + \frac{5k^2}{2c^4 r^2}\right) \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

Verder stellen wij

$$p = -1 + \xi, q = -1 + \eta.$$

De eerste en tweede vergelijking (10) gaan dan over in

$$\frac{d}{dr}(r^2\xi') - 4(\xi - \eta) + \frac{\varkappa^2 a^2}{4c^2 r^2} = \frac{\varkappa}{c} P r^2,$$

$$\frac{d}{dr}(r^2\eta') + 2(\xi - \eta) - \frac{\varkappa^2 a^2}{4c^2 r^2} = \frac{\varkappa}{c} Q r^2,$$

waaruit volgt

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dr}[r^2(\xi' + 2\eta')] = \frac{\varkappa}{c} r^2 (P + 2Q) + \frac{\varkappa^2 a^2}{4c^2 r^2}, \\ &\frac{d}{dr}[r^2(\xi' - \eta')] - 6(\xi - \eta) = \frac{\varkappa}{c} r^2 (P - Q) - \frac{\varkappa^2 a^2}{2c^2 r^2}. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (15)$$

Hierin moeten P en Q berekend zijn nauwkeurig tot op termen van de eerste orde, hetgeen geschieden kan met behulp van de uit (8) volgende vergelijking

$$\frac{dP}{dr} + \frac{2}{r}(P - Q) = \frac{\varkappa \varrho a}{2cr^2},$$

indien tusschen P en Q nog eene betrekking gegeven is. Is bijvoorbeeld $P = Q$, dan wordt

$$\xi + 2\eta = \frac{\varkappa^2 a^3}{8c^2 r^2} + \frac{\varkappa^2}{2c^2}\int_r^\infty a\varrho\, dr - \frac{\varkappa^2 r^2}{4c^2}\int_r^\infty \frac{a\varrho}{r^2} dr,$$

$$\xi - \eta = \frac{\varkappa^2 r^2}{10c^2}\int_r^\infty \frac{a^2}{r^6} dr + \frac{\varkappa^2}{10c^2 r^3}\int_0^r a^2 dr.$$

Hoe echter ook de bizondere eigenschappen van het centrale lichaam mogen zijn, wij kunnen op grooten afstand $P = Q = \varrho = 0$ en $a = a_\infty$ stellen, waardoor wij uit (15) vinden

$$\xi + 2\eta = \frac{\varkappa^2 a_\infty^2}{8\, c^2\, r^2} \quad , \quad \xi - \eta = \frac{\varkappa^2 a_\infty^2}{8\, c^2\, r^2} + \frac{3B}{r^3},$$

waarin B eene constante van de tweede orde is.

Hieruit volgt

$$p = -1 + \frac{\varkappa^2 a_\infty^2}{8\, c^2\, r^2} + \frac{2B}{r^3} \quad , \quad q = -1 - \frac{B}{r^3}.$$

6. Wij zullen nu nagaan, hoe een stoffelijk punt zich beweegt in het veld van een enkel centrum.

De beweging wordt bepaald door eene variatiestelling, die overeenkomt met die van HAMILTON, nl.

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L\, dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \sqrt{g_{11}\dot{x}_1^2 + \ldots + g_{44}} = 0.$$

In het geval, dat ons bezig houdt, is

$$ds^2 = v\,(dx^2 + dy^2 + dz^2) + (u - v)\,dr^2 + w dt^2.$$

Voeren wij poolcoördinaten r, ϑ, φ in, dan wordt

$$ds^2 = w dt^2 + u dr^2 + v r^2\, d\vartheta^2 + v r^2 \sin^2 \vartheta\, d\varphi^2.$$

en dus

$$L = \sqrt{w + u\dot{r}^2 + v r^2\, \dot{\vartheta}^2 + v r^2 \sin^2 \vartheta\, \dot{\varphi}^2}.$$

Eene der drie bewegingsvergelijkingen is

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{\vartheta}}\right) = 0,$$

hetgeen leert, dat $\dot{\varphi}$, eenmaal nul zijnde, dit blijft; wij zien daaruit, dat de beweging in een plat vlak geschiedt en nu wij dit eenmaal weten, kunnen wij de coördinaten zoo kiezen, dat dit het vlak $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ wordt. Daardoor wordt

$$L = \sqrt{w + u\dot{r}^2 + v r^2\, \dot{\varphi}^2}$$

en luiden de bewegingsvergelijkingen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}}\right) = \frac{\partial L}{\partial r} \quad \text{en} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}}\right) = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

De energievergelijking

$$L - \dot{r}\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} - \dot{\varphi}\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = constant$$

en de vergelijking

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = constant$$

zijn eerste integralen, die te zamen de bewegingsvergelijkingen kunnen vervangen. Noemt men de eerste constante h en de tweede Ah, dan wordt

$$\frac{w}{\sqrt{w + u\dot{r}^2 + v r^2\, \dot{\varphi}^2}} = h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

en

$$\frac{-v}{w}\, r^2\dot{\varphi} = A. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Door deze twee vergelijkingen zijn φ en r als functies van t gegeven; (18) vertoont groote overeenkomst met de wet der perken. Elimineeren wij uit (17) en (18) $\dot{\varphi}$, dan vinden wij

$$u\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = w^2\left(\frac{1}{h^2} - \frac{A^2}{v r^2}\right) - w,$$

waardoor r als functie van t bepaald is; (18) geeft daarna φ als functie van t.

In het geval, dat de baan zich nog juist tot in het oneindige uit-

strekt, moet $\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2$ en dus ook $u\dot{r}^2 + vr^2\dot{\varphi}^2$ nul zijn voor $r = \infty$ en is dus blijkens (17) $h = c$. Is $h < c$, dan blijft r eindig en is $h > c$, dan is ook voor oneindig groote r de snelheid van nul verschillend.

De baan kan ook cirkelvormig zijn; daar wegens (18) in dat geval $\dot{\varphi}$ constant is, is ook $\partial H/\partial\dot{r}$ standvastig en leert de eerste vergelijking (16)

$$\frac{\partial H}{\partial r} = 0,$$

d. i.

$$\frac{dw}{dr} + \dot{\varphi}^2 \frac{d}{dr}(vr^2) = 0,$$

waardoor de hoeksnelheid als functie van r bepaald is.

7. Om nu de beweging van een stoffelijk punt nader te onderzoeken, maken wij gebruik van de gevonden benaderingen voor u, v en w. Stellen wij in (17)

$$u = v = -1, \qquad w = c^2\left(1 - \frac{2k}{c^2 r}\right),$$

dan verkrijgen wij, den wortel ontwikkelend,

$$\frac{k}{c^2 r} - \frac{\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2}{2c^2} = 1 - \frac{h}{c}; \quad \ldots \ldots \quad (17a)$$

en uit (18) vinden wij, $v = -1$ en $w = c^2$ stellend,

$$r^2\dot{\varphi} = A\,c^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18a)$$

De formules (17a) en (18a) leiden tot de gewone planetenbeweging, zooals die door de wetten van Kepler wordt beschreven. Wij zullen nu met de benadering een stap verder gaan. Vergelijking (17a) laat zien, dat k/cr^2 en $\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2/c^2$ van dezelfde orde van grootte zijn; beide grootheden zijn klein, daar de tweede voorstelt de verhouding van het kwadraat der planeetsnelheid en der lichtsnelheid. Wij zullen deze grootheden (ook $1-h/c$) van de eerste orde noemen en wenschen nu in (17) ook grootheden van de tweede orde te laten staan. Daartoe behoeven we in u en v nog steeds niet verder te gaan dan tot de termen zonder $\varkappa$, daar ξ en η den factor $\varkappa^2$ bevatten en van de tweede orde zijn, maar in (17) termen van de derde orde zouden geven, omdat ze er in voorkomen vermenigvuldigd met $\dot{r}^2$ en $r^2\dot{\varphi}^2$. De beweging van het stoffelijk punt zal dus niet afhangen van de bizondere eigenschappen van de stof, waaruit het aantrekkende lichaam bestaat.

Stellen wij ter bekorting

$$1 - \frac{h}{c} = l, \quad w = c^2(1 - \delta + \varepsilon),$$

waarin l en δ van de eerste, ε van de tweede orde in $\varkappa$ is. Wij ontwikkelen nu in (17) den wortel en laten termen van hooger orde dan de tweede weg; dit sluit in, dat wij in de termen van de tweede orde vergelijking (17^a), d.i.

$$\frac{\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2}{2c^2}=\tfrac{1}{2}\delta-l,$$

mogen toepassen ter verdrijving van $\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2$. Het resultaat is:

$$\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2=-2c^2l(1+\tfrac{3}{2}l)+c^2\delta(1+4l)-c^2(\varepsilon+\delta^2). \quad . \quad (17^b)$$

Om in (18) met de benadering een stap verder te gaan, behoeven wij slechts $v=-1$ en $w=c^2(1-\delta)$ te stellen, waardoor wij verkrijgen:

$$r^2\dot{\varphi}=Ac^2(1-\delta). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18^b)$$

In verband hiermede kunnen wij voor (17^b) schrijven

$$\frac{1}{r^4}\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2+\frac{1}{r^2}=-\frac{2l}{A^2c^2}(1+\tfrac{3}{2}l)+\frac{\delta}{A^2c^2}+\frac{\delta^2-\varepsilon}{A^2c^2}.$$

Daar $ws=1$ is, wordt

$$s=\frac{1}{c^2}\{1+\delta+(\delta^2-\varepsilon)\}.$$

Vergelijken wij dit met (14) en stellen wij nog $r\xi=1$, dan wordt dus

$$\left(\frac{d\xi}{d\varphi}\right)^2+\xi^2=-\frac{2l}{A^2c^2}(1+\tfrac{3}{2}l)+\frac{2k}{A^2c^4}\xi+\frac{5k^2}{2A^2c^6}\xi^2.$$

De functie

$$\xi=\alpha+\beta\cos\gamma(\varphi+C)$$

lost bij geschikte keuze der getallen α, β en γ deze differentiaalvergelijking op; de integratieconstante C kunnen wij nul nemen, daar deze keuze alleen vaststelt vanwaar wij φ meten. De functie

$$\xi=\alpha+\beta\cos\gamma\varphi$$

voldoet, indien

$$\frac{2}{A^2c^2}l(1+\tfrac{3}{2}l)=(\alpha^2-\beta^2)\gamma^2,\quad \frac{k}{A^2c^4}=\alpha\gamma^2,\quad 1-\frac{5k^2}{2A^2c^6}=\gamma^2$$

is. In plaats van de vroeger ingevoerde integratieconstanten l en A, kunnen wij nu α en β als zoodanig beschouwen. γ wijkt eerst in de tweede orde van 1 af en dus is, tot op termen der tweede orde nauwkeurig,

$$\alpha=\frac{k}{A^2c^4}.$$

De waarde van A^2c^4, die hieruit volgt, mogen wij bij de berekening van γ gebruiken en vinden zoo

$$\gamma^2=1-\frac{5k}{2c^2}\alpha$$

en hieruit

$$\frac{1}{\gamma} - 1 = \frac{5k}{4c^2}\,\alpha.$$

Stellen wij nu $\gamma\varphi = \psi$, dan wordt

$$\varphi = \psi + \frac{5k}{4c^2}\,\alpha\psi$$

en

$$\xi = \frac{1}{r} = \alpha + \beta \cos\psi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (19)$$

Dit is de vergelijking eener kegelsnede in poolcoördinaten.

De hoek $5k\alpha\psi/4c^2$, dien de groote as maakt met de vaste lijn $\varphi = 0$, is evenredig met den hoek ψ, dien de voerstraal met de groote as maakt. Bij een omloop in de „periheliumbeweging" $450k\alpha/c^2$ graden; zij hangt alleen af van den parameter $1/\alpha$ der baan. Bij Mercurius bedraagt zij, zooals Prof. DE SITTER uit de door Prof. LORENTZ bepaalde bewegingsvergelijkingen heeft uitgerekend, 18″ per eeuw, terwijl de waargenomen beweging 44″ bedraagt. Opmerking verdient nog, dat de periheliumbeweging niet afhangt van de bizondere eigenschappen der stof, waaruit het aantrekkingscentrum bestaat.

Den omloopstijd T (den tijd, waarin φ met 2π toeneemt) kunnen wij gemakkelijk berekenen. Uit (18^b) en (19) volgt nl.

$$\dot{\psi} = Ac^2\gamma(\alpha+\beta\cos\psi)^2 \left\{1 - \frac{2k}{c^2}(\alpha+\beta\cos\psi)\right\},$$

waaruit volgt, nauwkeurig tot op grootheden van de tweede orde,

$$Ac^2\gamma dt = \frac{d\psi}{(\alpha+\beta\cos\psi)^2} + \frac{2k}{c^2}\,\frac{d\psi}{\alpha+\beta\cos\psi}.$$

Hieruit volgt gemakkelijk

$$Ac^2T = \frac{2\pi}{\sqrt{\alpha^2-\beta^2}}\left(\frac{\alpha}{\alpha^2-\beta^2} + \frac{k}{c^2}\right).$$

Noemen wij a de halve groote as van den ellips, dan is

$$a = \frac{\alpha}{\alpha^2-\beta^2}$$

en wij verkrijgen

$$a\left(a + \frac{k}{c^2}\right)^2 : T^2 = \frac{k}{4\pi^2}.$$

T hangt dus nog uitsluitend van de groote as der baan af; niet echter de omloopstijd in den ellips. In het eerste lid mogen wij k/c^2 vervangen door $4\pi^2a^3/c^2T^2$ en verkrijgen zoo

$$a^3\left[1 + \tfrac{2}{3}\left(\frac{2\pi a}{cT}\right)^2\right]^3 : T^2 = \frac{k}{4\pi^2},$$

hetgeen treedt in de plaats van de derde wet van KEPLER.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeeling N°. 145*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en G. HOLST: „*Isothermen der tweeatomige gassen en hunne binaire mengsels. XV. Dampspanningen en kritisch punt van zuurstof en stikstof.*"

§ 1. *Toestel en methode.*

De dampspanningen van zuurstof bij een twaalftal temperaturen en de kritische punten van zuurstof en stikstof werden bepaald met behulp van den toestel, eerst gebruikt door KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN voor niet gepubliceerde onderzoekingen over zuurstof van welke de thans medegedeelde eene herhaling vormen, later door CROMMELIN voor bepaling van dampspanningen van argon. Een uitvoerige beschrijving komt voor in Comm. Phys. Lab. Leiden N°. 115 (Zitt. Versl. April 1910). In den piëzometer bevindt zich een electromagnetische roerder volgens KUENEN.

Ten einde de kritische verschijnselen te kunnen bestudeeren, waren in het vacuumglas van den cryostaat twee smalle strooken onverzilverd gelaten. (Verg. Comm. N°. 83, Zitt. Versl. Dec. 1902 en Febr. 1903 met erratum betreffende de plaat bij § 6, dat B'_0 18 cm. te lang geteekend is). Behalve de piëzometer bevonden zich in den cryostaat twee *Pt* weerstandsthermometers, die beide direkt aan den waterstofthermometer waren aangesloten. Een van deze (de andere Pt_g is later gebroken) was Pt_i van Comm. 141*a* § 6, dezelfde die ook gebruikt werd bij de bepalingen van den diameter. Voor het meten van den druk diende bij drukken boven 20 atm. de gesloten waterstofmanometer beschreven in Comm. Phys. Lab. Leiden N°. 97*a* § 3. Bij lageren druk werd de open manometer van KAMERLINGH ONNES (Comm. N°. 44) gebruikt.

Om de kritische gegevens te bepalen werden in de nabijheid van het kritisch punt stukjes van isothermen waargenomen. Bij temperaturen beneden de kritische treedt, wanneer men van geschikte volumes uitgaat, bij trapsgewijze samendrukking na voldoende compressie bij den volgenden stap condensatie op; bij temperaturen boven de kritische is deze niet te bereiken.

Nadat zoo het kritisch punt ongeveer bepaald was, werden de waarnemingen binnen engere grenzen van druk, bij temperaturen opklimmende met ongeveer $^1/_{20}$° C. herhaald. Beginnende met een druk beneden den kritischen werden langs de isotherm gaande kleinere stukjes dan te voren waargenomen door telkens slechts zeer weinig samen te drukken. Daarmede werd voortgegaan tot men zeker boven

den kritischen druk gekomen was. Natuurlijk werd na iedere compressie eenige minuten gewacht en goed met den electromagnetischen roerder geroerd, zoodat van een rest van verwarming door de adiabatische samenpersing, geen sprake meer kon zijn, wanneer beoordeeld werd of condensatie had plaats gegrepen. Daarna werd weder trapsgewijze tot lagere drukkingen overgegaan en gezien, wat telkens bij een stapje verder de uitwerking was van een zeer geringe ontspanning, $^1/_{10}$ atmosfeer bijv. Na elke expansie werd dan eveneens weder gewacht tot gerekend mocht worden, dat het gas de oorspronkelijke temperatuur weer had aangenomen. Bewegen wij ons op deze wijze langs een isotherm dicht boven T_k dan treedt in de nabijheid van den kritischen toestand bij een kleine plotselinge (en dus nagenoeg adiabatische) expansie een meniscus op, die bij goed roeren weer verdwijnt. Zoolang de gevolgde isotherm nog beneden T_k ligt, verdwijnt de door een zeer kleine expansie te voorschijn geroepen meniscus bij roeren niet.

Als kritisch punt werd tenslotte aangenomen een punt, waarbij tengevolge van een geringe expansie de meniscus in het midden van den buis verscheen en bij het op temperatuur komen weer midden in de buis verdween. De kritische temperatuur kon zoo op ongeveer $^1/_{20}$ ° C. gemakkelijk bepaald worden. Bij eene volgende gelegenheid zal omtrent deze methode onder mededeeling van getalwaarden uitvoeriger worden bericht.

Opmerkelijk is dat het niet gelukte de kritische opalescentie waar te nemen [1]) ofschoon wij bij de proeven temperatuur en druk volkomen in onze macht hadden, en ook de waarneming van de verschijnselen in het piëzometerreservoir, wat het volkomen doorzichtig blijven der wanden betreft, niets te wenschen overliet. De uitkomst, dat de opalescentie niet dan zeer zwak kan zijn, is te meer zeker daar met zorg naar de opalescentie werd gezocht, omdat reeds vroeger het uitblijven daarvan een van ons (H. K. O.) was opgevallen.

§ 2. *Bereidingen.* De zuurstof werd bereid uit zuiver, omgekrystalliseerd kaliumhypermanganaat, dat daartoe verhit werd in een geheel uit glas geconstrueerden toestel en geleid werd over verhit geplatineerd asbest. De toestel die in Med. N°. 78 § 11 hiervoor gediend had, was bij eene reconstructie door Dr. C. A. Crommelin verbeterd, doordat de buizen

---

[1]) Deze proeven werden verricht in 1911. Bij het nagaan van de literatuur bij het schrijven van deze mededeeling vinden wij het uitblijven der opalescentie het eerst vermeld in eene voorloopige mededeeling van E. Cardoso, *Eléments critiques et phases coëxistantes des gaz permanents* (II). Arch. d. Sc. phys. et nat. 15 Août 1914 p. 137.

Cardoso geeft ook eene gedeeltelijke verklaring met behulp van de theorie van Smoluchowski en de wet der overeenstemmende toestanden.

voor het drogen en het opvangen van CO_2 vervangen waren door eene inrichting, welke veroorloofde het gas door afkoeling met vloeibare lucht te condenseeren en de verkregen vloeistof weder te verdampen (zie Med. N°. 117). Eene beschrijving van den toestel zal bij eene volgende gelegenheid gegeven worden.

De stikstof werd onder leiding van Prof. VAN ITALLIE, wien wij daarvoor onzen hartelijken dank betuigen, bereid in het Pharmaceutisch Laboratorium. De bereiding geschiedde door eene oplossing van natriumnitriet en sulfaat met ammonia te koken; vervolgens werd de stikstof over zwavelzuur geleid om de eventueel meegevoerde ammonia tegen te houden.

De zuiverheid der beide stoffen werd bewezen door condensatieproeven (verg. Med. N°. 145, *d*) bij welke de dampspanning van het begin tot het einde der condensatie slechts weinige honderdste atmosfeeren bleek op te loopen.

§ 3. *Uitkomsten.* Deze zijn neergelegd in de volgende tabellen.

TABEL I.

Dampspanning van zuurstof.		
$\theta = T - T_{0^\circ}$ C.	T in KELVIN graden	p in atm.
—154°.91 C.	118°.18 K.	9.096
149.29	123.80	12.506
138.98	134.11	21.328
138.95	134.14	21.342
135.99	137.10	24.528
130.67	142.42	30.914
125.31	147.78	38.571
121.36	151.73	45.138
121.35	151.74	45.142
121.33	151.76	45.217
120.04	153.05	47.258
118.70	154.19	49.640

Wij bepalen ons voorshands tot het mededeelen van de getalwaarden, en merken alleen op, dat, gebruik makende van de kritische gege-

TABEL II.

Kritisch punt van zuurstof.		
$\theta_k = -118^\circ.84$ C.	$T_k = 154^\circ.25$ K.	$p_k = 49.713$ atm.

Kritisch punt van stikstof.		
$\theta_k = -147^\circ.13$ C.	$T_k = 125^\circ.96$ K.	$p_k = 33.490$ atm.

vens van zuurstof voor de coëfficient

$$K_{4l} = \frac{RT_k}{p_k v_{kd}}$$

waar v_{kd} is het uit den diameter afgeleide kritische volumen, thans gevonden wordt 3.419 in plaats van de vroeger door MATHIAS en KAMERLINGH ONNES met gebruikmaking van onjuiste opgaven in de literatuur berekende 3.346 (Med. N°. 117)

Deze nieuwe waarde is nu niet meer opvallend kleiner, dan die voor normale stoffen met hoogere temperatuur en vrij wel gelijk aan die van argon 3.424 (Med. N°. 131*a*).

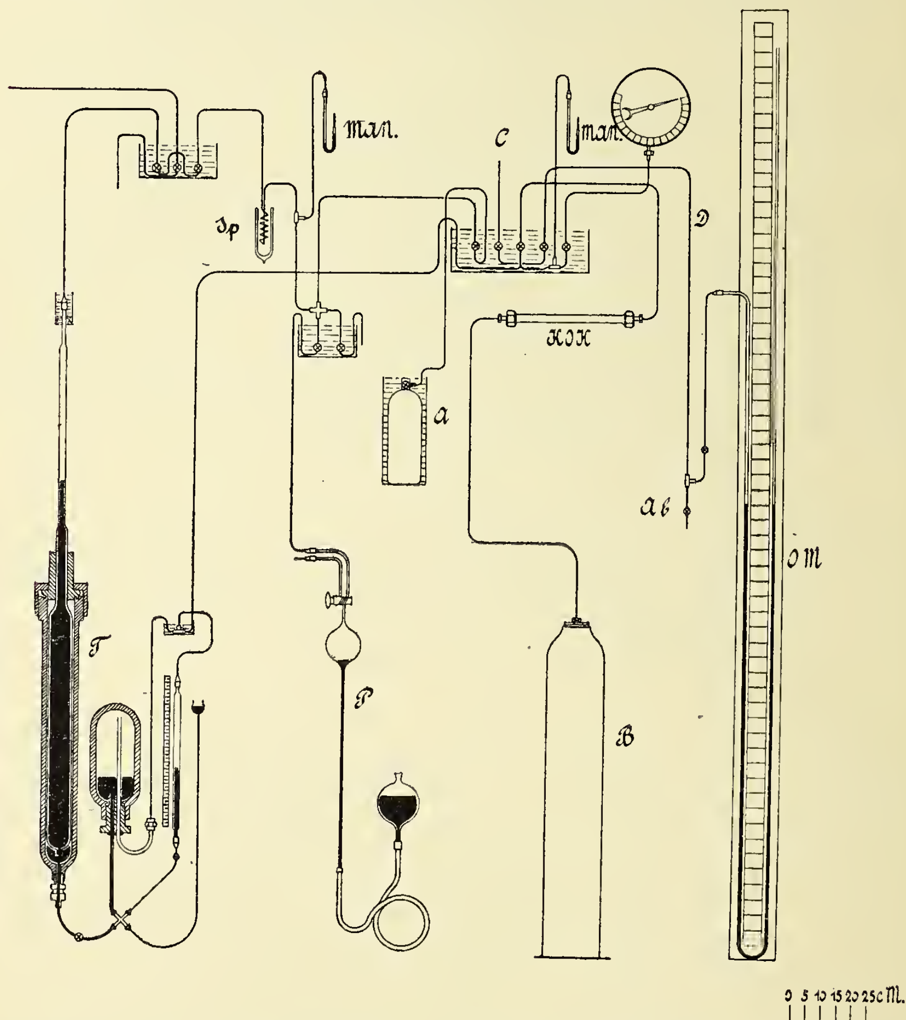
Natuurkunde. De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan mededeeling N°. 145*c* uit het Natuurkundig Laboratorium, te Leiden: E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, *„De rechtlijnige diameter van stikstof"*.

§ 1. *Inleiding.* Deze mededeeling heeft betrekking op de voortzetting van het onderzoek omtrent den diameter van stoffen met lage kritische temperatuur en van eenvoudige moleculaire structuur, een onderzoek, dat in het Leidsche laboratorium met zuurstof is aangevangen [1]) en met argon is voortgezet [2]). De beteekenis en het belang van deze onderzoekingen zijn in de mededeeling aangaande den diameter van zuurstof uitvoerig uiteengezet, zoodat wij daar thans niet op behoeven terug te komen. Voor eene verdere voortzetting van het onderzoek van den diameter leenden zich helium, waterstof en neon voorloopig nog minder goed vanwege de grootere experimenteele moeilijkheden, die wel ten deele, maar nog niet geheel

[1]) E. MATHIAS en H. KAMERLINGH ONNES, Zitt. Versl. Jan. 1911, Comm. N°. 117.

[2]) E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zitt. Versl. Nov. en Dec. 1912, Comm. N°. 131*a*.

overwonnen zijn. Het lag voor de hand eene keuze te doen tusschen stikstof en kooloxyde; de keus viel op stikstof, vooreerst omdat van deze stof meer thermodynamische gegevens ten dienste staan, dan van kooloxyde, gegevens, die de waarde van het onderzoek ten zeerste verhoogen, en ten tweede omdat wij beschikten over de zeer zuivere stikstof, waarmede bepalingen van de kritische grootheden[1]) waren verricht. Een afzonderlijke proef[2]) bevestigde bovendien, dat de stikstof inderdaad zéér zuiver mocht genoemd worden.



§ 2. *Toestellen.* De toestellen waren geheel dezelfde, die voor de bepaling van den diameter van argon gebruikt zijn; wij verwijzen

[1]) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst, dit Zittingsverslag, Comm. N⁰. 145*b*.

[2]) Zie dit Zittingverslag, Comm. N⁰. 145*d*.

dus naar de reeds geciteerde mededeeling. Volledigheidshalve vermelden wij een paar kleine verbeteringen[1]):

1°. is de steel van de glazen persbuis a_1 veel langer gemaakt, om geen gevaar te loopen, dat het kwik door te snel stijgen in de metalen capillairen zou kunnen dringen;

2°. is aan de leiding van het kleine hooge-druk-busje a naar de persbus a_3 (dus langs de kranen c_{16}, c_{13}, k_9 en k_{20}) door middel van een T-stuk een glazen pipet P ter grootte van ongeveer 1 liter aangebracht, om in staat te zijn de stikstof bij afgepaste hoeveelheden in de persbus over te brengen.

Deze beide verbeteringen hebben inderdaad het werken met de toestellen aanmerkelijk zekerder en gemakkelijker gemaakt.

§ 3. *Proeven.* Ook aangaande den gang der proeven kunnen wij in hoofdzaak naar de vorige mededeeling verwijzen.

De dampspanningsbepalingen, noodig voor de berekening der correcties, werden ditmaal niet gedurende de diameter-bepalingen verricht; er werd een afzonderlijke serie proeven voor gedaan, die het onderwerp van eene afzonderlijke mededeeling van een van ons zal uitmaken[2]).

De temperatuur werd ook nu weder gemeten en tevens constant gehouden met 2 platina-weerstandsthermometers Pt_{10} en Pt_{11}, die zeer kort voor de metingen vergeleken waren met den standaard-platina-weerstandsthermometer Pt'_I. Deze laatste was niet lang te voren opnieuw zeer zorgvuldig met den waterstofthermometer vergeleken[3]), zoodat de temperatuurmeting bij onze bepalingen aan zeer hooge eischen beantwoordde. De overeenstemming van de beide gebruikte weerstandsthermometers liet dan ook niets te wenschen over. Bij de temperatuurmetingen werden wij ter zijde gestaan door den Heer P. G. Cath, phil. nat. cand., wien wij hier gaarne onzen dank voor zijne hulp betuigen.

§ 4. *Berekeningen.* Ook hieromtrent kunnen wij naar de vorige mededeeling verwijzen. De reducties van de schadelijke volumina op lage temperatuur konden echter niet met zooveel zekerheid geschieden als in het geval van argon; van argon toch stonden ons uitvoerige series waarnemingen van isothermen bij lage temperatuur[4]) ten

---

[1]) Cf. fig. 1, die op te vatten is als een verbetering van het rechtsche deel van fig. 1 van Comm. N°. 131*a*.

[2]) C. A. Crommelin, dit Zittingsversl., Comm. N°. 145*d*.

[3]) Kamerlingh Onnes en G. Holst, Zittingsversl. Juni 1914, Comm. N°. 141*a*.

[4]) H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin, Zittingsversl. Oct. 1910, Comm. N°. 118*b*, en C. A. Crommelin, Proefschrift, Leiden. 1910.

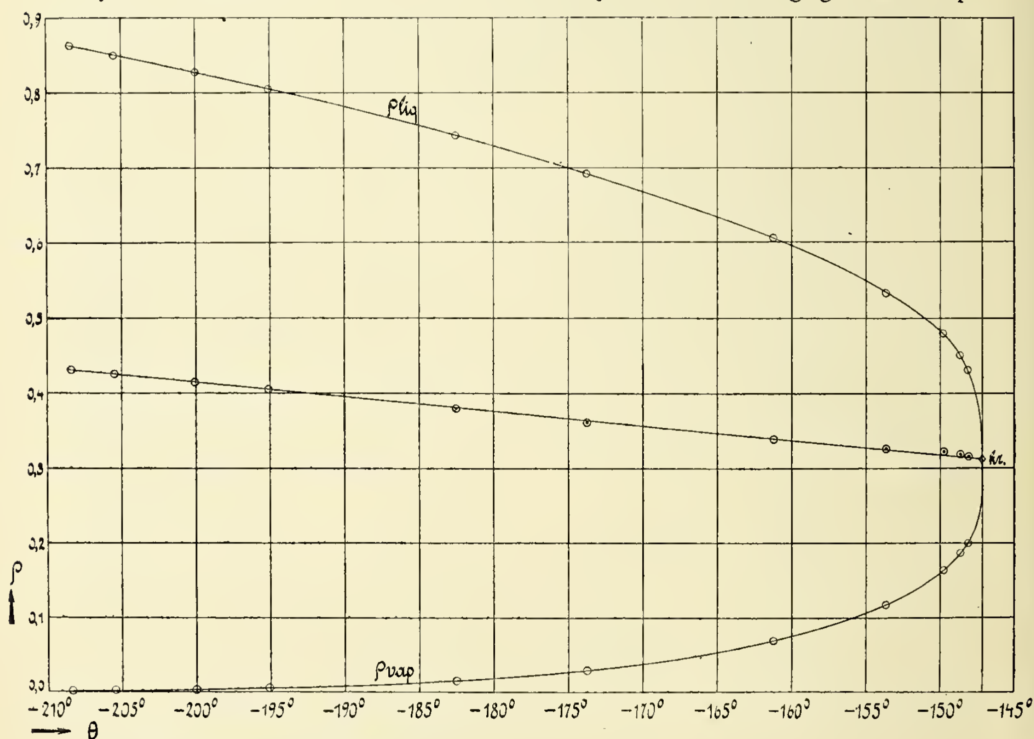
dienste, terwijl deze gegevens voor stikstof thans nog geheel ontbreken. Wij hebben dus gebruik moeten maken van de algemeene gereduceerde toestandsvergelijking VII. 1. [1]), welke in het beschouwde gebied nog niet noemenswaardig afwijkt van de speciale toestandsvergelijking voor argon VII. A. 3. [2]) aan welke laatste men anders allicht de voorkeur zou hebben gegeven. Dit komt dus op de hypothese neer, dat stikstof bij de beschouwde gereduceerde temperaturen overeenstemt met ether en isopentaan.

Voor het berekenen van de capillaire correcties van de vloeibare stikstof werden ook hier gebruikt de waarnemingen van BALY en DONNAN [3]).

Voor de normale specifieke massa van stikstof hebben wij aangenomen de waarde 1.2514 Gr. pro L. zooals RAYLEIGH [4]) en LEDUC [5]) in volkomen overeenstemming hebben gevonden.

Ten slotte verdient nog vermelding, dat de dampdichtheden bij de laagste 5 temperaturen niet gemeten, maar uit de vergelijking VII. 1. berekend zijn.

§ 5. *Uitkomsten.* De uitkomsten zijn in teekening gebracht op



[1]) Suppl. N⁰. 19, Mei 1908.
[2]) H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Juni 1912. Comm. N⁰. 128.
[3]) E. C. C. BALY en F. G. DONNAN, Journ. of the Chem. Soc. (Trans.) 81 (1902) pg. 907,
[4]) Lord RAYLEIGH, Proc. R. S. 62 (1897) pg. 204.
[5]) A. LEDUC, C. R. 126, (1898), pg. 413.

Bad	θ (Celsius-schaal in Kelvingraden	$\varrho_{liq.\Gamma}$	$\varrho_{vap.\Gamma}$	$D_{\varrho\Gamma}$ obs.	$D_{\varrho\Gamma}$ calc.	obs.—calc.
O_2	— 208.36	0.8622	0.00089	0.4316	0.4308	+ 0.0008
O_2	— 205.45	0.8499	0.00136	0.4256	0.4251	+ 5
O_2	— 200.03	0.8265	0.00278	0.4146	0.4145	+ 1
O_2	— 195.09	0.8043	0.00490	0.4046	0.4048	— 2
O_2	— 182.51	0.7433	0.01558	0.3794	0.3802	— 8
CH_4	— 173.73	0.6922	0.02962	0.3609	0.3630	— 21
CH_4	— 161.20	0.6071	0.06987	0.3385	0.3385	0
C_2H_4	— 153.65	0.5332	0.1177	0.3255	0.3237	+ 18
C_2H_4	— 149.75	0.4799	0.1638	0.3219	0.3161	+ 58
C_2H_4	— 148.61	0.4504	0.1862	0.3183	0.3138	+ 45
C_2H_4	— 148.08	0.4314	0.2000	0.3157	0.3128	+ 29

fig. 2 en samengevat in de volgende tabel.

Hierin beteekent ϱ de dichtheid en D de ordinaat van den diameter; liq. en vap. heeft betrekking op de vloeistof en op den verzadigden damp, terwijl de index Γ wil zeggen, dat de dichtheid is opgegeven in grammen per cm^3. [1])

De ordinaten van den diameter zijn berekend volgens de formule:

$$D_{\varrho\Gamma} = 0.022904 - 0.0019577\ \theta.$$

De coëfficienten van deze formule zijn berekend door toepassing van de methode der kleinste quadraten op alle waarnemingen, uitgezonderd die bij $-149°.75$, $-148°.61$ en $-148°.08$. De reden, waarom deze drie waarnemingen bij de berekening der coëfficienten niet zijn gebruikt zal uit het vervolg blijken.

§ 6. *Discussie.* Zooals men uit de tabel en nog overzichtelijker uit figuur 2 ziet, zijn de afwijkingen van den berekenden rechtlijnigen diameter [2]) 1°. systematisch en 2°. in de buurt van het kritische punt vrij aanzienlijk. Men zou de afwijkingen gelijk-

[1]) Voor de notaties zie men verder H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Enc. math. Wiss. V. 10. Comm. Suppl. N°. 23.

[2]) In eene voorloopige mededeeling „Eléments critiques et phases coëxistantes des gaz permanents" (Arch. d. Sc. phys. e. nat. Genève, 15 Aug. 1914, pg. 137) zonder getalwaarden vermeldt E. CARDOSO, dat de diameters van zuurstof en stikstof tot aan het kritische punt rechtlijnig zijn.

matiger over den geheelen diameter kunnen verdeelen, door de 3 waarnemingen, waarvan zooeven sprake was, in de berekening der coëfficienten op te nemen; wij hebben echter aan onze verdeelingswijze de voorkeur gegeven omdat zoodoende het duidelijk rechtlijnige karakter van een groot deel van den diameter beter tot uiting komt en tevens, omdat men op onze wijze de meest rationeele berekening van de kritische dichtheid ϱ_{kd} verkrijgt. Zonderen wij de afwijkingen in de buurt van de kritische temperatuur uit en bepalen wij ons tot die, welke betrekking hebben op den loop van den diameter van af 3° beneden de kritische temperatuur, dan merken wij op, dat deze wel grooter zijn dan die, welke men bij vele andere stoffen aantreft, maar toch niet in algemeen karakter verschillen van wat b.v. koolzuur en argon te zien geven; ook deze beide stoffen vertoonen bij de lagere temperaturen een convexen diameter ten opzichte van de temperatuur-as.

Wat de afwijkingen in de nabijheid van de kritische temperatuur betreft, zoo heeft het bij het oogenschijnlijk systematische verloop der afwijkingen toch onze bevreemding gewekt, dat zij zoo buitengewoon groot zijn (bijna 2 °/₀). Een systematische fout van den toestel of van de gevolgde methode, al waarborgt onze toestel in het gebied der hoogere temperatnren niet meer de nauwkeurigheid, waarvan men zich in het gebied der lagere temperaturen zeker mag achten, is wel uitgesloten door de met znurstof en argon verkregen uitkomsten. En al is de wijze, waarop wij, bij gebrek aan alle waarnemingsmateriaal aangaande de isothermen van stikstof bij lage temperaturen, de correcties van de schadelijke ruimten in den glazen capillair in den cryostaat (en dus op de lage temperatuur) hebben aangebracht wel aan eenige bedenking onderhevig, [1]) zoo laten zich daaruit toch niet zulke groote afwijkingen verklaren.

Deze correcties behoeven immers slechts met een zeer geringe procentische nauwkeurigheid bekend te zijn. Eerder zou men geneigd zijn aan de aanwezigheid van een bijmengsel te denken, waarvan de invloed zich bij de controle met behulp van verdamping bij onveranderde spanning nog niet heeft doen gevoelen. Alles samengenomen achten wij het waarschijnlijk, dat de groote afwijkingen niet hun oorzaak vinden in onzekerheden in waarneming of berekening, doch dat zij samenhangen met de afwijking van het kritische punt, van de geëxtrapoleerde dampspanningslijn. Een speciaal onderzoek van den diameter van stikstof in de buurt van het kritisch punt met speciaal voor dat doel geconstrueerde toestellen is, gelijk in het

[1]) Zie § 4.

algemeen het thermodynamische onderzoek van het gebied in de nabijheid van den kritischen toestand (waarbij o.a. voor het dooreenroeren der phasen zorg gedragen moet worden), noodig, om de vragen die zich hier voordoen op ondubbelzinnige wijze te beantwoorden.

De *richtingscoëfficient* van den diameter is:

$$b_{d\Gamma} = -0.0019577,$$

aanmerkelijk kleiner dus dan de richtingscoëfficienten van argon (— 0.0026235) en van zuurstof (— 0.002265).

Voor de „ongestoorde" *kritische dichtheid* uit den diameter afgeleid vindt men, met gebruikmaking van de kritische temperatuur —147°.13[1]:

$$\varrho_{kd} = 0.31096.$$

Een vergelijking met de waarde van de „ongestoorde" kritische dichtheid, die men met behulp van de vergelijking $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v.k} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{koëx.\,k}$ uit de dampspanningskromme en de isothermen nabij het kritische punt zou kunnen vinden (zooals dit bij argon is geschied) is bij stikstof niet mogelijk, omdat de isothermen voorloopig nog ontbreken.

De *kritische coëfficient* is

$$K_{4d} = 3.421,$$

deze waarde is, zooals in verband met de eenvoudige moleculaire struktuur van stikstof te verwachten was, klein; zij wijkt van de theoretische waarde $\frac{8}{3}$ op dezelfde wijze en tot vrijwel hetzelfde bedrag af als die van argon (3.424) en van zuurstof (3.419)[2].

De vloeistofdichtheden bij de lagere temperaturen zijn in vrij goede overeenstemming met die van Baly en Donnan[3]) de afwijkingen zijn van de orde van 1°/₀.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Med. N°. 145*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: C. A. Crommelin. *Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels.* XVI. *Dampspanningen van stikstof tusschen het kritische punt en het kookpunt.*

(Mede aangeboden door den Heer J. P. Kuenen).

De bepaling van de dichtheidskrommen en den diameter van stikstof[4]) bood een welkome gelegenheid om de dampspanningen van stikstof tusschen het kritische punt en het kookpunt, dus in het

1) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst, dit Zittingsverslag Comm. N. 145*b*.

2) Berekend met de kritische grootheden van Comm. N°. 145*b*.

3) l. c.

4) E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes en C. A. Crommelin, dit Zittingsverslag, Comm. N°. 145*c*.

gebied der hoogere drukkingen, te bepalen, en zoodoende eene bijdrage te leveren voor de toestandsvergelijking van stikstof bij lage temperaturen. Bovendien waren verscheidene van deze gegevens noodig bij de berekening van correcties van de diameterbepalingen.

In het nu behandelde gebied ontbraken tot dusver alle experimenteele gegevens, wanneer men ten minste een tweetal oude bepalingen van v. WROBLEWSKI [1]), die zeer sterk van de mijne afwijken, buiten beschouwing laat. Wel zijn er dampspanningsbepalingen verricht door BALY [2]) tusschen — 196° en — 182°, door FISCHER en ALT [3]) tusschen — 195° en — 210° en door VON SIEMENS [4]) tusschen — 192° en — 205°, doch deze bepalingen bewegen zich, zooals men ziet, alle in het gebied der lage temperaturen en drukkingen.

De stikstof werd vloeibaar gemaakt in denzelfden dilatometer en met dezelfde persbus, die bij de diameter-bepalingen van argon en stikstof gebruikt waren. Hierbij moet opgemerkt worden, dat deze dilatometer geen roerder bevatte, zoodat de bepalingen zonder roeren zijn verricht. Aan deze omstandigheid is het wellicht toe te schrijven, dat de dampspanningen van stikstof iets minder nauwkeurig schijnen te zijn dan die van zuurstof [5]).

Ook de temperatuur werd, evenals toen, bepaald door middel van 2 platina weerstandsthermometers, die met den standaardweerstandsthermometer Pt_1 vergeleken waren. Wat dit alles betreft kan dus naar vroegere mededeelingen verwezen worden [6]). De drukkingen boven 20 atm. werden bepaald met den gesloten waterstofmanometer [7]), die beneden 20 atm. met den open standaard-manometer [8]).

Aangaande de berekeningen valt niets bijzonders op te merken. De atmospheer te Leiden is gelijk gesteld aan 75.9488 c.M. kwik.

De stikstof, die voor de proeven diende, was, gelijk bij de diameterbepalingen vermeld werd, dezelfde die voor de bepaling der kritische grootheden was gebruikt. Door deze bepalingen was de zuiver-,

---

1) S. v. WROBLEWSKI, C. R. 102. (1886) pg. 1010.

2) E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) 49 (1900) pg. 517.

3) K. T. FISCHER en H. ALT, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902) pg. 1149.

4) H. VON SIEMENS, Ann. d. Phys. 42. (1913) pg. 871.

5) H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en G. HOLST, dit Zittingsverslag, Comm. No. 145*b*.

6) E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Oct. en Nov. 1912. Comm. No. 131a (argon) en dit Zittingsversl. Comm. No. 145*c* (stikstof).

7) H. KAMERLINGH ONNES en H. H. F. HYNDMAN, Zittingsversl. Maart 1902. Comm. No. 78 (§ 17) en H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Zittingsversl. Dec. 1906, Comm. No. 97a (§ 3.

8) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Oct. 1898, Comm. No. 44.

heid ervan op een strenge proef gesteld. De stikstof werd bovendien in den toestel zelve nog eens weder op hare zuiverheid getoetst. Daartoe werd bij constant gehouden temperatuur (ongeveer $-153°$) de dampspanning gemeten, eerst terwijl er zich slechts een druppel vloeistof in den appendix van den dilatometer bevond en onmiddellijk daarna met den dilatometer geheel vol met vloeistof. Voor de dampspanning werd in deze beide gevallen gevonden

25.38 en 25.41 atm.

Het verschil, ongeveer $^1/_{1000}$ van de totale waarde, ligt niet ver van de grens der nauwkeurigheid van de waarnemingen en wijst aan 1° dat de stikstof zéér zuiver is, en 2° dat het temperatuurverschil boven en beneden in den cryostaat niet noemenswaard mag geacht worden.

Bij de verdere waarnemingen werd de vloeistof-meniscus steeds ingesteld ongeveer midden in den bol van den dilatometer.

Datum 1914	No.	θ (Celsius in KELVIN graden).	$p_{obs.}$ atm. int.	$p_{calc.}$	Obs.-calc. (abs.)	Obs.-calc. (%)
21 Febr.	X	— 148.85	30.364	30.631	— 0.267	— 0.9
„	IX	— 152.11	25.889	26.087	— 0.198	— 0.8
„	VIII	— 155.47	21.820	21.945	— 0.125	— 0.6
20 Febr.	VII	— 161.31	15.949	15.949	0.000	0.0
17 Febr.	V	— 173.58	7.3705	7.3705	0.0000	0.0
„	IV	— 179.18	4.8278	4.8632	— 0.0354	— 0.7
16 Febr.	I	— 182.47	3.7248	3.7117	+ 0.0131	+ 0.4
„	II	— 186.88	2.5067	2.4863	+ 0.0204	+ 0.8
„	III	— 191.88	1.4727	1.4727	0.0000	0.0

In de bijgevoegde tabel zijn de resultaten der metingen opgenomen benevens de toetsing aan eene formule van den vorm

$$\log p = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3}$$

waarin T de absolute temperatuur voorstelt en voldaan wordt aan de waarden der kritische grootheden:

$$p_k = 33.49 \text{ atm. en } T_k = 125.°96\ K\ ^{1)}$$

$$(\theta_k = T_k - T_{0°\,C} = -147.°13\ C. \text{ in Kelvingraden})$$

[1]) Comm. N°. 145*b*.

met de coëfficienten:

$$a = + 5.76381$$
$$b = - 853.522$$
$$c = + 54372.3$$
$$d = - 1783500$$

Dat de waarnemingen niet zoo heel mooi aan de formule aansluiten vindt, voor een deel althans, zijn oorzaak hierin, dat het kritische punt iets buiten de geëxtrapoleerde dampspanningslijn valt. Hetzelfde doet zich voor bij de dampspanningslijnen van argon (CROMMELIN)[1], ether (RAMSAY en YOUNG)[2], isopentaan (YOUNG)[3] normale octaan (YOUNG)[4], zwavelkoolstof (BATTELLI)[5], in tegenstelling met wat bij een veel grooter aantal van dampspanningslijnen van andere stoffen met betrekking tot het kritische punt wordt opgemerkt.

Een systematisch onderzoek naar de oorzaak van deze afwijkingen zou zeer wenschelijk zijn.

Ten slotte betuig ik gaarne mijn dank aan Prof. H. KAMERLINGH ONNES voor zijne voortdurende belangstelling in mijn werk.

Anatomie. — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. H. A. VERMEULEN: „*Over het vagusareal van Cameliden*”.

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

In een vorige publicatie[6]) heb ik de ontwikkeling van de dorsale motorische vaguskern van sommige huisdieren in verband gebracht met de grootte en den bouw van de maag, alsmede met de ontwikkeling van de maagmusculatuur. Ik heb er toen o.a. op gewezen dat de gedaante van deze kernzuil onder onze herkauwende huisdieren verschilt; bij het rund toch bereikt zij reeds op de helft van hare ontwikkeling haren grootsten omvang, doch bij de geit eerst nabij het frontale derde gedeelte, welke omstandigheid ik in verband heb gebracht met het feit dat een sterk ontwikkelde en bijzonder

1) C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. April 1910 en Oct. 1913, Comm. No. 115 en 138c, en Proefschrift Leiden 1910.

2) W. RAMSAY en S. YOUNG, Phil. Trans A 178, (1887) pg. 57.

3) S. YOUNG, Proc. phys. Soc. 1894/1895 pg. 602.

4) S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 77 (1900) pg. 1145.

5) A. BATTELLI, Mem. d. Ac. di Torino, (2) 41 I (1890) en 42 I (1891).

6) De dorsale motorische vaguskern en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur. Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam, Vergadering van 27 September 1913, Deel XXII.

spierkrachtige maag-afdeeling van het rund, de omasus (boekmaag) bij de geit zéér gering ontwikkeld is. Nadien heb ik de dorsale motorische vaguskern van het schaap onderzocht, welk dier ook een kleine boekmaag heeft en, wat vorm en ontwikkeling betreft, gelijke verhoudingen gevonden als bij de geit. In een enkel opzicht verschillen beide kernzuilen; blijkt bij de geit $^3/_5$ van de kern spinaal en $^2/_5$ ervan frontaal van den calamus te liggen, bij het schaap is het juist andersom, ligt als bij paard en rund $^2/_5$ van de kern in het gesloten en $^3/_5$ ervan in het open gedeelte van de oblongata. (Serie van 321 coupes waarvan 135 spinaal en 186 frontaal van den calamus, fig. 1).

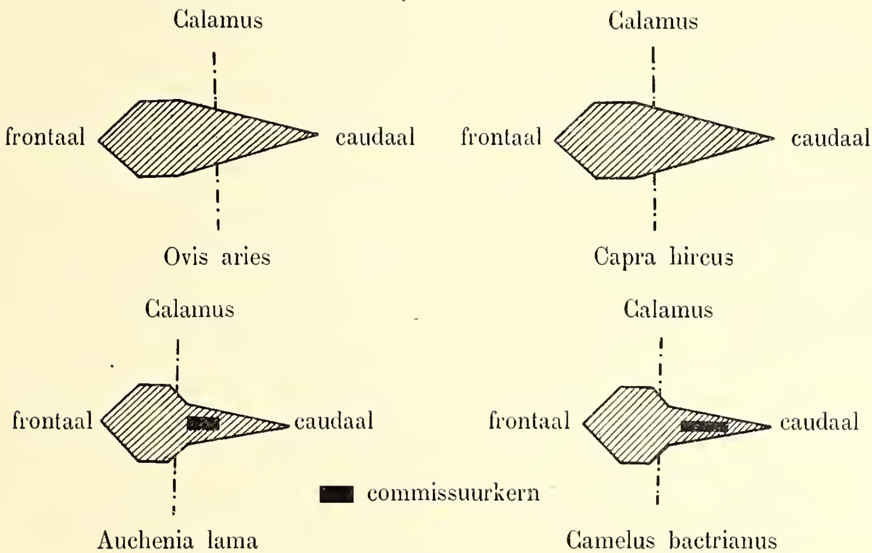


Fig. 1.

Toevallig ben ik in de gelegenheid geweest beslag te leggen op den hersenstam van een kameel. Dit herkauwend dier verheugt zich ook in het bezit van een geweldige maag (inhoud 245 liter), die echter in vele opzichten verschilt met die van onze herkauwende huisdieren. Alleen zij hiervan aangestipt, dat de grootste van de proventriculi, de rumen (pensmaag), aan beide polen een groot aantal (± 50), onderling scherp gescheiden, uitbochtingen bevat die ieder door een sfincter van de rest van de pensmaag kunnen worden afgesloten en 200 à 300 c.c. inhoud hebben. Deze inrichtingen zijn reeds door Plinius en door velen na hem als vochtreservoirs beschreven. Indien dit zoo is, wat wellicht voor een woestijndier zéér nuttig moet worden geacht, kan het toch ongetwijfeld niet de eenige functie zijn want het slijmvlies in deze eigenaardige maagaanhangselen is zeer rijk aan klieren (Lesbre), hetgeen op een digestieve

functie wijst en mede een groot verschil vormt met de inwendige bekleeding van de pensmaag van andere herkauwers, die overal sterk verhoornd cutaan slijmvlies draagt. Een andere merkwaardigheid is, dat Caméliden er in het geheel geen boekmaag op nahouden.

Door de groote welwillendheid van den Directeur van het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek te Amsterdam, Dr. C. U. Ariëns Kappers, ben ik in staat gesteld mijn onderzoek uit te breiden. Uit genoemd instituut is mij de hersenstam van een andere Camélide, een lama, te mijner beschikking gesteld, waarvoor ik Dr. Kappers op deze plaats mijn hartelijken dank betuig.

Het onderzoek is niet beperkt tot de dorsale motorische vaguskern, ook andere kernen zijn onderzocht; speciaal de nucleus accessorii en de nucleus ambiguus. Vooral aan beide laatste kernen is aandacht geschonken, in de eerste plaats omdat, volgens de onderzoekingen van Lesbre de nervus accessorius spinalis in Caméliden niet voorkomt en in de tweede plaats omdat bij deze dieren de nervus laryngeus inferior geen noemenswaard recurrent verloop heeft. In zijn Recherches anatomiques sur les Camélidés (Archives du Muséum d'Histoire naturelle de Lyon, tome VIII 1903) zegt hij, pag. 191: „Le nerf spinal (accessoire de Willis) fait complètement défaut, les muscles sternomastoideus, mastoido-huméral, omo-trachélien et trapèze reçoivent leur double innervation, sensitive et motrice, des pairs cervicales. L'absence du spinal chez les Camélidés est un fait anatomique de haute importance qui était inconnu jusqu'à ce jour." Een aantal achter den nervus vagus uitgetreden wortelvezelen verbinden zich tot een afdalend stammetje van 3 à 4 cM. lengte. Dit stammetje, hetwelk zich naar het ganglion jugulare begeeft, beschouwt Lesbre als het uitsluitend aanwezige gedeelte van den nervus accessorius, den nervus accessorius vagi. Uit zijne beschrijving van de innervatie van den pharynx en den larynx blijkt dat bij Caméliden de ramus pharyngeus vagi en de drie laryngeale zenuwen, de nervus laryngeus externus voor pharynxmusculatuur en den musculus cricothyroideus, de nervus laryngeus superior en de nervus laryngeus inferior (recurrens) uit één stam ontspringen, in dier voege, dat deze stam zich spoedig in twee takken verdeelt, een welke zich splitst in beide eerstgenoemde zenuwen en een tweeden descendeerenden tak die een ramus oesophagaeus afgeeft, benevens den nervus laryngeus inferior. Deze laatste moet een kleine boog beschrijven alvorens den larynx te kunnen bereiken, is dus ook recurrent, zij het in geenen deele in den gewonen zin. Dit ongewone verloop van den nervus recurrens is geheel in strijd met wat tot heden, krachtens de phylogenetische en de ontogenetische ontwikkeling van dit gedeelte

van het perifere zenuwstelsel is aangenomen. Bij amphibiën, die slechts één halswervel bezitten, is het hart caudo-ventraal van den larynx gelegen. De nervi laryngei inferiores bereiken den larynx achter de groote vaatstammen, die uit het hart komen, om. Met de ontwikkeling van den hals verplaatst het hart zich in caudale richting en zijn genoemde zenuwen verplicht mede af te dalen om daarna, door een lang, recurrent verloop, hun doel te bereiken. Lesbre, die van het afwijkend verloop dier zenuwen in Caméliden, in zijn uitvoerige verhandeling, een zeer duidelijke afbeelding geeft, meent dat terwille van den ongewoon langen hals van deze dieren het gewone recurrente verloop van de nervi laryngei inferiores achterwege is gebleven en spreekt de wenschelijkheid uit dat nagegaan worde of gelijke afwijkingen ook in den giraffe kunnen worden aangetoond. Het feit intusschen brengt mede dat de nervus laryngeus inferior in Caméliden heel wat minder te verzorgen krijgt dan in andere dieren, in het bezit van een echten recurrens.

Van beide Caméliden is het vagusareal serial in coupes van 18μ gesneden, dat van den kameel met cresil-violet, dat van den lama met toluidinblauw gekleurd.

Camelus bactrianus. Het gebied van de dorsale motorische vaguskern is verdeeld in eene serie van 571 coupes waarvan 365 spinaal en 206 frontaal van den calamus zijn, zoodat, als bij de geit, ongeveer $^3/_5$ van de kern in het gesloten en $^2/_5$ er van in het open gedeelte van de oblongata gelegen is (fig. 1). De kern begint caudaal als een smalle horizontale cellenreeks, dorsolateraal van het canalis centralis, in een gebied waar de voorhoornen van het halsmerg nog in volle ontwikkeling zijn. De kernzuil groeit langzaam en voornamelijk aan de laterale pool; 70 coupes frontaler, vóór er nog duidelijk cellen van nucleus XII aanwezig zijn, zien we ook de mediale pool iets zwaarder worden en treden in de brug die de kernen van rechts en links verbindt, dorsaal van het centraalkanaal, eenige cellen op van hetzelfde type als die van de vaguskernen; meer frontaal nemen de cellen in de verbindingsbrug in aantal toe en weldra vormen beide vaguskernen met de motorische commissuurkern, dorsaal van het centraalkanaal, een lange horizontale kernzuil die aan beide polen is verdikt. Niet zelden is de geheele kernzuil met uitzondering van de uiteinden tamelijk gelijkmatig van dikte, op welke plaatsen de verbindingskern sterk ontwikkeld is (fig. 2). 90 coupes caudaal van den calamus houdt de verbindingskern op, de laterale pool van de dorsale motorische vaguskern is dan aanmerkelijk zwaarder geworden; naar den calamus toe zakt deze pool in ventrolaterale richting (fig. 3). Evenals in andere dieren valt ook hier op dat in

het ventrolaterale gedeelte van de kern talrijke cellen voorkomen van grooter type dan in de rest van de kern.

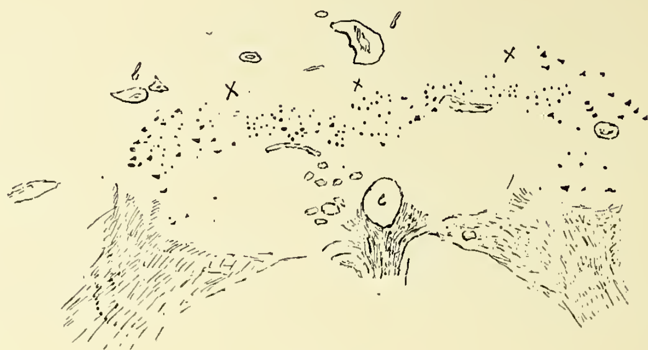


Fig. 2.
Dorsale motorische vaguskernen en motorische commissuurkern van den kameel, *b* bloedvaten, *c* canalis centralis.



Fig. 3. *a* aberreerende bundels, *b* bloedvaten.

Een nucleus motorius commissuralis vagi is tot op heden in geen ander dier aangetroffen; gelijk wij weldra zullen zien komt hij ook in den lama voor. De verbindingskern is voornamelijk gelegen in het gebied van de commissura infima, de kruising van de tractus solitarii, de sensible glosso-pharyngeo-vagusbanen. Bij den calamus is de dorsale motorische vaguskern veel zwaarder geworden; zij bevat dan ± 70 cellen van gemengd type, waarvan het groote type meerendeels ventrolateraal gelegen is. Frontaal van den calamus groeit het dorso-mediale gedeelte sterk uit zoodat de kern driehoekig wordt, de basis van den driehoek is dan naar het ependym gericht (fig. 4). In het frontaal derde gedeelte van de kern kunnen in vele coupes 170 cellen geteld worden, meermalen zien wij het grootcellig type in het ventrolaterale gedeelte in groepjes bijeen. Gelijk steeds vermindert ook hier de kern het eerst in het dorsomediale gedeelte, een puntige uitlooper die tegen het ependym opkruipt, houdt het





Fig. 4. *a* aberreerende bundels, *b* bloedvaten. Fig. 5. *b* bloedvaten.

langst staand en daar het ventrale gedeelte dan nog krachtig ontwikkeld is, vertoont, in dit gebied, de kern den vorm van een smalle pyramide, met den top opwaarts gericht. (fig. 5.).

De dorsale motorische vaguskern van den kameel reikt niet in het facialisgebied, zooals bij verschillende andere zoogdieren wel het geval is.

Bij de spinale pool van de dorsale motorische vaguskern van den kameel is de nucleus accessorii nog duidelijk zichtbaar en wel ongeveer in hetzelfde niveau, iets meer ventraal, doch sterk lateraal, in de substantia reticularis. Hij is zelfs tot in het gebied van den nucleus hypoglossi te vervolgen (fig. 6). Alhier is de accessoriuskern

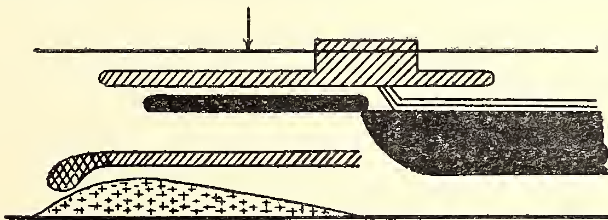
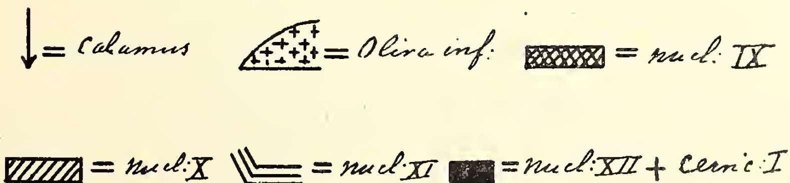


Fig. 6. Camelus bactrianus.

TEEKENVERKLARING:



zeer ongelijkmatig ontwikkeld, meermalen zien wij slechts enkele cellen; in sterke mate ontwikkeld zien wij een min of meer ronde groep van de bekende groote cellen, maximaal 20—24 in getal. In meerdere praeparaten zijn uitstralingen van de kern te zien in de richting van de dorsale motorische vaguskern, zonder dat hier van een directe samenvloeiïng sprake is (fig. 7). Ook zijn in meerdere

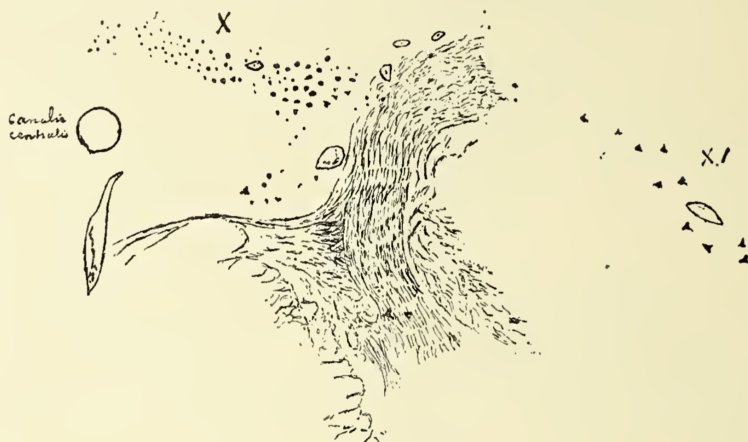


Fig. 7.

coupes ventrolaterale uitloopers van de accessoriuskern aanwezig zoodat ik meermalen den indruk gekregen heb dat deze kern zich in den kameel direct in den nucleus ambiguus voortzette. Dit bleek evenwel niet het geval te zijn daar de ambiguus zich meer ventrolateraal openbaart. In enkele coupes zijn accessoriuskern en ambiguus beide aanwezig (fig. 8). Als rest van nucleus XI zien wij ten slotte een klein celgroepje mediaal van de ventrale pool van den radix descendentis nervi. V. Aangezien de ambiguus in een frontaler vlak ook nabij deze pool gevonden wordt is de oude opvatting te verklaren dat de ambiguus eene voortzetting van de accessoriuskern zou zijn. De rad. descend. V is echter in de oblongata veel zwaarder ontwikkeld, zoodat zijn ventrale pool dáár in een veel lager gebied komt. Ambiguus en accessoriuskern zijn beide derivaten van de dorsale motorische vaguskern. Dit is phylogenetisch en ontogenetisch door Kappers bewezen, welke bewijzen in den kameel nieuwe kracht verkrijgen door het lang cerebraalwaarts blijven voortbestaan van nucleus XI en het tegelijk aanwezig zijn van dezen en den nucleus ambiguus.

De ambiguuskern van den kameel is met uitzondering van de frontale pool slecht ontwikkeld. In het gesloten gedeelte van de oblongata bevat zij hoogstens 10 à 12 cellen, zeer dikwerf is er

niets van te bespeuren. Dit geldt in gelijke mate voor het geheele opvolgende gedeelte, met uitzondering, gelijk reeds is gemeld van de frontale pool. Aan het frontale einde van nucleus XII vinden wij nog groepjes van 4—6 groote ambiguuscellen, nabij de frontale pool van de dorsale motorische vaguskern daarentegen, zwelt de ambiguuskern zeer snel tot een kolossaal complex van cellen waarin maximaal 80—85 cellen geteld kunnen worden. In het frontale ge-



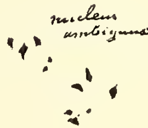


Fig. 8.



Fig. 9.
Aanzwelling van den nucleus ambiguus in den kameel.

deelte vervalt de aanzwelling in een mediaal gedeelte met kleiner en een lateraal gedeelte met grooter celtype. Terwijl de frontale aanzwelling van den ambiguus, waar deze voorkomt, beschreven wordt als eene ophooping van dicht bijeen gelegen cellen van kleiner type dan de gewone ambiguuscellen, valt hier op, dat de celgroep niet ineengedrongen is en vooral in het laterale gedeelte typisch groote ambiguuscellen bevat (fig. 9). Het geheel is duidelijk ventraalwaarts verplaatst. De aanzwelling is 54 coupes lang en strekt zich 30 coupes frontaal van de dorsale motorische vaguskern uit (fig. 6). Twaalf coupes verder treedt nucleus VII op.

De caudale pool van nucleus XII is moeielijk vast te stellen; uittredende hypoglossuswortels zijn zeer ver naar achteren waar te nemen. Meermalen kan worden waargenomen dat, frontaal van coupes waarin XII cellen aanwezig zijn, weer voorhoorncellen opduiken; een scherpe grens tusschen voorhoorn en hypoglossuskern is niet aanwezig (fig. 6). Eveneens kan in meerdere coupes worden gezien dat cellen uit de vaguszuil ventraal, tot nabij het hypoglossusgebied zijn verhuisd (fig. 7), verhoudingen die geheel doet denken aan den bestaanden toestand bij vogels. De eerste constante XII cellen verschijnen dorsaal, dicht bij de dorsale motorische vaguskern, daarna verschijnt de mediale en tenslotte de ventrolaterale groep. Spinaal van den calamus zijn de drie groepen XII cellen niet duidelijk afgegrensd, meermalen wat een of twee groepen betreft, slecht ontwikkeld, de middenruimte is steeds vrij van cellen. Frontaal van den calamus is de groepvorming duidelijker en treden ook in het

middenveld cellen op. De dorsolaterale groep is het sterkst aanwezig en het meest constant, de andere groepen blijken afwisselend minder sterk op te treden. De dorsolaterale groep verdwijnt het eerst, de ventrale blijft het langst bestaan. De hypoglossuszuil breidt zich 134 coupes frontaal van den calamus uit.

De oliva inferior van den kameel is gering ontwikkeld. Zij treedt met een ventrale lamel, sterk ventrolateraal, nabij de spinale pool van nucleus XII op. Deze ventrale lamel breidt zich mediaalwaarts uit en kruipt daarna tegen de raphé op. Eerst nabij den calamus treedt de tweede, dorsaal gelegen, lamel op. Bij de frontale pool van nucleus XII wordt zij zwaarder; zij eindigt iets frontaal van de ambiguuszwelling (fig. 6). Haar celtype is klein, op vele plaatsen zijn de cellen dun gezaaid. De, het meest caudaalwaarts reikende, ventrale lamel representeert vermoedelijk de ventro-mediale bijolijf.

Opvallend is de zéér geringe ontwikkeling van den nucleus reticularis inferior. In de raphé komen zeer weinig cellen voor, het meest frontaal, in het ventrale gedeelte.

In deze serie van den kameel komt door het geheele vagusgebied, aan de linkerzijde, een aberreerenden, descendeerenden bundel voor. In het acustische gebied zien wij daar doorsneden van enkele kleine, scherp gecontoureerde bundeltjes, onder het ependym, langs de glooiing van den bodem van den IV ventrikel. Aan de rechterzijde vinden wij ter plaatse een enkel bundeltje. Caudaalwaarts nemen de bundeltjes aan de linkerzijde in aantal sterk toe en gaat de diameter sterk varieeren. In de frontale pool van nucleus X dorsalis zijn de bundels in een wigvorm tusschen de cellen van deze kern ingeschoven (fig. 4). Waar nucleus XII aanwezig is dringen zij tusschen deze en de dorsale vaguskern in, terwijl een opstijgende reeks bundeltjes, onder het ependym, tot boven den top van de vaguskern opkruipt; meer caudaal treedt ook een ventrale uitlooper op, welke mediaal van de XII kern, in de richting van de raphé, verloopt. Nabij den calamus kunnen 40 bundeltjes geteld worden, rechts zijn er dan een paar bijgekomen, zijn er 3 à 4 te vinden. De dorsale uitlooper van de bundelreeks is dan verdwenen, caudaal van den calamus zien wij het complex ventraal van de dorsale motorische vaguskern en mediaal van het canalis centralis. (fig. 3). Geleidelijk neemt het aantal af, de contouren worden tenslotte onduidelijk en 170 coupes spinaal van den calamus verdwijnen de laatste bundeltjes in de raphé. Omtrent de juiste verbindingen hiervan durf ik geen aangifte te doen.

Auchenia lama. Serie van 365 coupes; de calamus valt in coupe 219 zoodat ook hier, als bij de geit en den kameel, $^3/_5$ gedeelte van de dorsale motorische vaguskern in het gesloten gedeelte van de oblongata gelegen is (fig. 1). De kern begint als een kleine, ronde groep cellen, dorsolateraal van het canalis centralis; zij groeit langzaam, voornamelijk aan de laterale pool, zoodat zij eivormig wordt. Eerst op de helft van het spinale gedeelte wordt zij meer langwerpig en treden de eerste commissuurcellen op, veelal meer dorsaal gelegen dan in den kameel, zoodat de geheele kernzuil. dorsaal van het centraalkanaal vaak min of meer gebogen verloopt (fig. 10). De

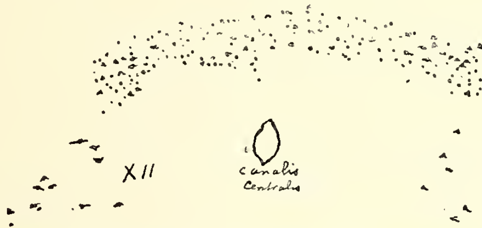


Fig. 10. Dorsale motorische vaguskernen en motorische commissuurkern van den lama, zeer sterk ontwikkeld.

motorische commissurale vaguskern van den lama is, over het algemeen, niet zoo sterk ontwikkeld als die van den kameel. Hoewel zij zich verder frontaal uitstrekt dan bij den kameel (zij eindigt 20 coupes spinaal van den calamus), is zij naar verhouding toch kleiner (fig. 1); ook is zij niet continu, op meerdere plaatsen in haar verloop is zij niet of slechts gering ontwikkeld.

Ook in den lama is de dorsale motorische vaguskern nabij den calamus schuin gelegen en bezit zij een sterk verdikte ventrolaterale pool, rijk aan cellen van het groote type; frontaal van den calamus groeit ook hier het dorsomediale gedeelte sterk uit en verkrijgt de kern daardoor den driehoekvorm, met de basis naar den bodem van den IV ventrikel gericht; meer frontaal verliest zij dezen vorm omdat ook de ventrolaterale pool aanzwelt, waarna de bouw van de kern losser wordt en het aantal cellen vermindert. Ook hier blijft het ventrolaterale gedeelte het langst bestaan en reikt de dorsale motorische vaguskern niet in het gebied van den nucleus facialis.

De nucleus accessorii is in den lama meer mediaal gelegen dan in den kameel, juist op de grens van voor- en achterhoorn. Nabij de spinale pool van de dorsale motorische vaguskern is zij krachtig ontwikkeld; in meerdere coupes kunnen ± 20 groote XI cellen en mediaal ervan, in hetzelfde niveau, 5—8 vaguscellen geteld worden

fig. 11). Spoedig zien wij in de XI kern een sterke neiging zich mediaalwaarts uit te breiden, in een coupe is zij 35 groote cellen-



Fig. 11. *A* achterhoorn, *B* voorhoorn.



Fig. 12. *A* achterhoorn, *B* voorhoorn, *C* canalis centralis.

rijk en duidelijk in de richting van de dorsale motorische vaguskern verlengt; onmiddellijk daarop versmelten beide kernen tot een groote massa die 55 cellen bevat, welke duidelijk mediaal het kleine vagustype en lateraal het groote accessorius-kerntype behouden hebben (fig. 12). Het geheel neemt dadelijk na zijn ontstaan in omvang af en is als zoodanig slechts in vier achtereenvolgende coupes waar te nemen; daarna blijft de vaguskern in hare, ter plaatse, gewone uitbreiding over; zij bevat dan ± 30 cellen van gemengd type; het grootcellig type blijft hoofdzakelijk lateraal. Op zéér weinige uitzonderingen na is daarna, in frontale richting, van den nucleus accessorii niets meer te bespeuren. Nabij de spinale pool van nucleus XII evenwel, herhaalt het proces zich in geringe mate, zien wij enkele XI cellen optreden en verplaatsing ervan in mediale richting. Zoover het beschikbare materiaal reikte d. w. z. 165 coupes spinaal van den aanvang van de dorsale motorische vaguskern, bleek de XI kern niet constant aanwezig te zijn en zeer ongelijkmatig ontwikkeld. In de allereerste coupes evenwel kon zij worden aangetoond; gemiddeld bevat zij in dit gebied 8—20 cellen.

Wat den nucleus ambiguus betreft kan in het algemeen worden gezegd dat deze in den lama beter ontwikkeld is dan in den kameel. Caudaal van de plaats waar nucleus XII duidelijk aanwezig is en waar de voorhoornen van het halsmerg nog zichtbaar zijn, treedt hij reeds op. Spoedig ontwikkelt hij zich om weldra af te nemen en tot den calamus uiterst gering op te treden. In het open gedeelte

van de oblongata is zijne verschijning zeer wisselvallig, tot de frontale pool van nucleus XII is het ventrolaterale gedeelte hier meestal het sterkst ontwikkeld; enkele malen bevat de kern dan 20—25 cellen. Tot de frontale pool van de dorsale motorische vaguskern is de ontwikkeling weer slecht, daarna zien we een rond groepje van 8—10 cellen optreden dat frontaal van de vaguskern sterk aanzwelt. Aanvankelijk zijn in de frontale aanzwelling twee celgroepen te constateeren, weldra versmolten tot een groot complex dat maximaal 75, meerendeels groote cellen bevat; de meeste groote cellen vindt men ook hier in het laterale gedeelte. (Fig. 13). Ook deze aanzwelling van den nucleus ambiguus ligt duidelijk in een



Fig. 13
Aanzwelling van den nucleus ambiguus van den lama.

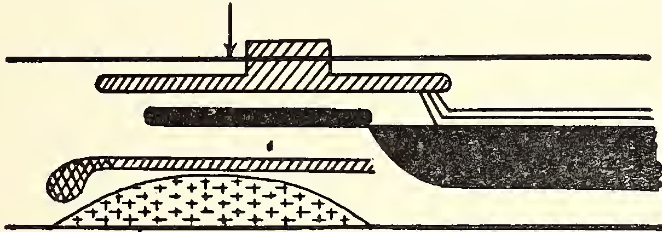


Fig. 14. Auchenia lama.
(Teekenverklaring als in figuur 6.)

ventraler vlak dan de rest van de kern; zij steekt 56 coupes vóór het frontale einde van de dorsale motorische vaguskern uit. (Fig. 14). In haar gebied treden de eerste cellen van den nucleus facialis op.

Ook in den lama is de voortzetting van den nucleus XII uit de voorhoornen van het halsmerg te constateeren (fig 14). Tot den calamus is de XII kern in dit dier gering ontwikkeld, van eene groepenverdeeling is hier weinig of niets te bespeuren; het meest constant treden cellen op in het geheele laterale gedeelte van de kern. Frontaal van den calamus treedt de mediale en weldra ook de ventrolaterale groep op. Nu is de kern krachtig ontwikkeld; het dorsolaterale gedeelte ligt ventraler dan in den kameel, zoodat wij hier beter kunnen spreken van een dorsale en een ventrale laterale groep. Meer frontaal wordt de mediale groep zwaarder en bevat dan cellen van een grooter type dan voorheen. Eerst verdwijnt de dorsale laterale groep, daarna de mediale, zoodat de groote cellen van de ventrale laterale groep het langst zichtbaar blijven.

De kern breidt zich 116 coupes frontaal van den calamus uit.

De oliva inferior is in den lama veel sterker ontwikkeld dan in den kameel. Ook zij treedt lateroventraal op in het gebied van de spinale pool van nucleus XII. Zij is veel rijker aan cellen dan die

van den kameel, ook is over het algemeen het celtype grooter. Aan de frontale pool van nucleus X dorsalis is zij nog zéér duidelijk aanwezig; snel neemt zij af om aan het frontale einde van den nucleus ambiguus op te houden (fig. 14).

De nucleus reticularis inferior is bij den lama zéér sterk ontwikkeld. Hij groeit dorsaal over de olijf uit en verbreidt zich dan mediaal van de raphé in de substantia reticularis. Een duidelijk afgegrensde celgroep ligt onder den uittredenden vaguswortel. Deze verdwijnt het eerst, de rest nabij het gebied van den nucleus facialis.

De dorsale motorische vaguskern van Caméliden ligt, als bij alle andere dieren, in een zeer vaatrijk gebied. In alle afbeeldingen er van, die in deze verhandeling voorkomen en welke genomen zijn naar overtreksels van microphotografieen, ziet men doorsneden van groote vaten. De vorm van deze kern wijkt bij Caméliden, als bij schaap en geit, af van die bij het rund, bij de laatste diersoort toch bereikt zij reeds op de helft van hare ontwikkeling hare grootste uitbreiding, bij eerstgenoemde dieren eerst in het frontaal derde gedeelte. Aangezien bij het rund $^2/_5$ gedeelte van de kern spinaal van den calamus gelegen is, begint het sterkst ontwikkeld gedeelte van de kern, dat ter plaatse bij de andere herkauwers in kwestie duidelijk minder in omvang is, juist frontaal van den calamus *en moeten wij dus het centrum van de innervatie van de boekmaag in het meest caudale gedeelte van de fossa rhomboidea zoeken, althans bij het rund en het schaap; bij de geit en bij Caméliden, waar een grooter gedeelte van de kern zich in het gesloten gedeelte van de oblongata uitstrekt dan bij eerst genoemde dieren, kan dit centrum zich ook, gedeeltelijk althans, iets spinaal van den calamus uitbreiden.*

Lesbre heeft aangetoond dat in Caméliden een nervus accessorius spinalis, zooals wij die in alle andere zoogdieren, tot op heden onderzocht, kennen als een zenuw, die uit een eigen kern van het halsmerg ontspringt en tusschen de wortels van cervicale zenuwen opwaarts verloopt, niet voorkomt en zegt hiervan dat het is „un fait anatomique de haute importance". Ik heb echter bewezen dat een spinale nucleus accessorii in deze dieren wel degelijk voorkomt. A priori moet het reeds zeer twijfelachtig worden beschouwd dat een anatomische verhouding, welke phylogenetisch zich zóó constant voordoet, alleen in deze dieren afwezig zou zijn. Ongetwijfeld is het hoogst merkwaardig dat de spinale accessoriusvezelen zich in deze dieren niet tot één stam vereenigen, maar physiologisch kan het toch niet beschouwd worden te zijn een feit van „haute importance"

aangezien ook deze in dieren spinale accessoriusvezelen, zij het dan direct, met cervicale zenuwen en niet langs een omweg, hunne bestemming bereiken.

In alle anatomische leerboeken vindt men den nervus accessorii Willisii beschreven als te bestaan uit twee deelen, een spinaal en een bulbair gedeelte, het laatste wordt, wijl het zich geheel of gedeeltelijk met den nervus vagus verbindt, nervus accessorius vagi genoemd. Het onderscheid wordt gemaakt op grond van het feit, dat, bij den mensch, accessorius spinalis en accessorius vagi zich tot één stam, den nervus accessorius communis, verbinden, waarna het bulbaire gedeelte weder vrijkomt om zich bij den vagus te voegen, nadat deze het ganglion jugulare heeft gepasseerd. Ramon y Cajal intusschen zegt in zijn Histologie du système nerveux de l'homme et des vertèbres (tome I. pag. 719) dat hij de meening van Kosaka deelt, dat deze verdeeling in een accessorius spinalis en bulbaris geen zin heeft, aangezien naar hunne overtuiging een bulbaire accessorius niet bestaat; deze laatste zou uit de dorsale motorische vaguskern ontspringen en dus gewone vagusvezelen bevatten. Ik deel deze overtuiging van Cajal en Kosaka niet, zelfs niet, niettegenstaande hunne meening versterkt schijnt door het feit dat bij huisdieren beide gedeelten van den nervus accessorius zich niet tot één stam vereenigen: bij het paard treedt het voorste gedeelte van het pars bulbaris in het ganglion jugulare, terwijl alléén het achterste gedeelte zich bij den accessorius spinalis voegt, bij herkauwende dieren en vleescheters daarentegen treedt de geheele accessorius bulbaris in het ganglion jugulare, terwijl bij het varken dit gedeelte eerst laat den nervus vagus bereikt nl. ter plaatse waar de ramus pharyngeus wordt afgegeven. Op grond van mijne bevindingen echter in den kameel en in den lama kom ik tot de conclusie dat in de oblongata wel degelijk accessoriusvezelen voorkomen. Zeer duidelijk komt bij deze dieren de accessoriuskern in het gebied van de dorsale motorische vaguskern voor; in den lama sluit zij zich onmiddellijk aan genoemde vaguskern aan, bij den kameel zijn van deze versmelting slechts aanduidingen te constateeren. In ieder geval strekt in beide dieren de accessoriuskern zich tot in de oblongata uit. Ik wil wel aannemen dat in den z.g. ramus internus n. accessorii, dus in het gedeelte ervan dat zich bij den nervus vagus voegt, ook echte vagusvezelen verloopen, maar zonder eenigen twijfel heeft een gedeelte van den nervus accessorius bulbairen oorsprong. Trouwens het feit dat vezelen hun oorsprong nemen uit de dorsale motorische vaguskern is m.i. nog geen bewijs dat zij steeds vagusvezelen zijn. Ik acht het opmerkelijk dat in alle dieren, die tot op heden

door mij zijn onderzocht, de dorsale motorische vaguskern, spoedig na haar optreden, in het laterale gedeelte een celtype vertoont dat grooter is dan haar oorspronkelijk celtype, een type dat over de geheele uitbreiding van de kern, voornamelijk in het ventrolaterale, respectievelijk ventrale gedeelte blijft bestaan.[1]) Ik waag het vermoeden uit te spreken dat deze groote cellen, hoewel zij in de dorsale motorische vaguskern overgaan, althans in het achterste gedeelte, van huis uit accessoriuselementen zijn. De accessoriuskern, die ontogenetisch uit het caudale gedeelte van de dorsale motorische vaguskern is ontstaan, (Kappers) toont dus in het spinale gedeelte van de oblongata bij Camelus en Lama deze verwantschap ook in het volwassen dier.

De aanvulling bij Caméliden van de dorsale motorische vaguskernen met de motorische commissurale kern kan worden verklaard door de frappante verschillen die slokdarm en maag van deze dieren vertoonen met andere herkauwers. Niet alleen is de slokdarm in deze dieren, naar verhouding verbazend lang (in Camelus ± 2 Meter!) maar dit orgaan is tevens allerwege bijzonder rijk aan klieren (Lesbre) en gelijk reeds is vermeld bevat ook de pensmaag in enkele afdeelingen vele klieren. In aansluiting hiermede deel ik mede dat ik, nadat ik de motorische commissurale vaguskern in Camelus en Lama had aangetoond, mijn seriën van schaap en geit, in dit opzicht, eens nauwkeurig heb nagegaan en inderdaad in enkele coupes aanduidingen van deze verbindingskern heb gevonden, een opmerkelijk verschijnsel, aangezien in deze dieren in den oesophagus en ook in een gedeelte van de boekmaag spaarzame klieren worden aangetroffen. De ligging van den nucleus motorius commissuralis vagi in de commissura inferior visceralis moet aan neurobiotactische invloeden worden toegeschreven.

Het zoo korte verloop van den nervus laryngeus inferior maakt eene ontwikkeling van het achterste derde gedeelte van den nucleus ambiguus, als wij in andere dieren kennen, overbodig; de zeer sterke ontwikkeling van de frontale ambiguuszwelling, het centrum van den motorischen glossopharyngeus, kan worden verklaard door de bijzonnere lengte van den pharynx in Caméliden als mede door het feit dat ook dit gedeelte van den digestietractus ongemeen rijk is aan klieren (Lesbre). De ongewone klierrijkdom van pharynx en oesophagus van deze dieren hangt samen met hunne levenswijze. Talrijke planten waarmede zij zich in hun natuurstaat voeden, zijn overdadig

---

[1]) Ook Stuurman heeft op het voorkomen van twee celtypen in de dorsale motorische vaguskern gewezen. F. J. Stuurman, Over den oorsprong van den nervus vagus bij het konijn. Acad. Proefschrift, Amsterdam. 1913.

bezet met zeer groote en sterke stekels; een extra beschutting van het slijmvlies is voor hen waarlijk geen weelde.

CONCLUSIES.

Het centrum van de innervatie van den omasus der Ruminantia moet gezocht worden in het meest caudale gedeelte van de fossa rhomboidea, in zijn geheel of tevens voor een gedeelte spinaal van den Calamus, afhankelijk van de uitbreiding van de kern ten opzichte van den Calamus.

In Caméliden komt eene uitbreiding voor van de dorsale motorische vaguskern, gelegen in het gebied van de commissura infima visceralis, die de kernen van beide zijden verbindt (nucleus motorius commissuralis vagi). In schaap en geit zijn geringe aanduidingen van deze verbindingskern aanwezig.

De nervus recurrens wordt in Caméliden gemeenschappelijk met den ramus pharyngeus n. vagi en den nervus laryngeus superior afgegeven (Lesbre); overeenkomstig dit ongewoon korte verloop is de nucleus ambiguus, speciaal in het spinaal derde gedeelte duidelijk geringer ontwikkeld dan in andere dieren.

De frontale aanzwelling van den nucleus ambiguus is in deze dieren bijzonder krachtig en bezit talrijke cellen van een grooter type dan gewoonlijk ter plaatse wordt aangetroffen.

Een nervus accessorius spinalis is in Caméliden niet aanwezig (Lesbre), daar een nucleus accessorii in het halsmerg echter wel aanwezig is, moeten de accessoriusvezelen met de cervicaalzenuwen uittreden.

Een accessoriuskern is tevens zéér duidelijk aan te toonen in het gebied van de dorsale motorische vaguskern; aangezien het gebied van deze vaguskern tot den bulbus behoort dient wel degelijk een bulbair gedeelte van den nucleus accessorii onderscheiden te worden, een gedeelte, waarvan het aanwezig zijn door CAJAL en KOSAKA is ontkend geworden.

In alle door mij onderzochte zoogdieren bevat de dorsale motorische vaguskern twee celtypen, in grootte zéér duidelijk verschillend. In den lama is een directe versmelting van nucleus XI met nucleus

motorius dorsalis X, zooals embryologisch ook bij het schaap is waargenomen (KAPPERS), duidelijk te demonstreeren en vergroot de accessoriuskern de vaguskern in kwestie dus aan haar laterale pool met cellen van een grooter type. Op grond hiervan spreek ik het vermoeden uit dat de groote cellen in de dorsale motorische vaguskern, daar ter plaatse, accessoriuselementen zijn.

De nucleus XII vertoont in Caméliden zéér primitieve eigenschappen en heeft zijn verband met het voorhoorngrauw, als bij vogels, behouden.

In den kameel zijn de oliva inferior en de nucleus reticularis inferior gering, in den lama daarentegen sterk aanwezig.

Utrecht, December 1914.

Voor de boekerij biedt de Heer A. F. HOLLEMAN ten geschenke aan een exemplaar van de dissertatie van den Heer W. J. DE MOOY: *„Quantitatief-vergelijkend onderzoek over de vervangbaarheid van groepen in dichloor- nitrochloor- en nitrodichloorbenzolen"*.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In het Verslag der Vergadering van 31 October 1914:

p. 810 form. (6) leze men: 1.1 i. pl. v. 1.15
1.278 „ „ „ 1.302.

(18 Januari, 1915).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 30 Januari 1915.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Van Zijne Excellentie den Minister van Marine eene missive dd. 7 Januari 1915, waarin der Akademie dank betuigd wordt voor het gezonden afschrift van het rapport, in de October-vergadering dezer Afdeeling uitgebracht door de Heeren H. HAGA, W. H. JULIUS en J. P. KUENEN over de in hunne handen gestelde missive des Ministers, inhoudende het verzoek om voorlichting der Akademie over de tot toen gepubliceerde resultaten van eene uitvinding van den Italiaanschen ingenieur ULIVI.

De Minister heeft met groote belangstelling van dit rapport kennisgenomen en verzoekt ook H.H. rapporteurs zijn dank over te brengen.

Voor kennisgeving aangenomen.

2°. Van Mejuffrouw Dr. JOHANNA WESTERDIJK, Directrice van het phytopathologisch Laboratorium „Willie Commelin Scholten" te Amsterdam, die, op advies dezer Afdeeling, voor rekening van het Buitenzorg-fonds aangevuld met geldelijken steun der Regeering, in 1913 werd aangewezen ter uitzending naar het Botanisch Station te Buitenzorg, het volgende verslag van hare daar verrichte werkzaamheden.

Plantkunde. — Verslag van de werkzaamheden door Mej. Dr. JOHANNA WESTERDIJK verricht gedurende haar verblijf in het botanisch station te Buitenzorg.

Het Buitenzorgfonds gecombineerd met een subsidie van de Indische Regeering (welke laatste mij door de vriendelijkheid van Dr. J. C. KONINGSBERGER bezorgd werd) stelde mij in staat den tijd van 20 October 1913—18 Juni 1914 in onzen Archipel door te brengen. Het grootste gedeelte van dezen tijd bracht ik op Java door, terwijl ik van 15 Maart—15 Mei op Sumatra's Oostkust werkzaam was.

Het hoofddoel van mijn reis was een collectie van plantenziekten van Nederlandsch Oost-Indische kultuur-gewassen bijeen te brengen. Wel bestaan er in Nederland enkele collecties van suikerrietziekten, doch een verzameling van ziekten der overige kultuur-gewassen in liquor bestaat tot dusverre niet.

Uit den aard van de zaak heb ik vele ondernemingen bezocht; daar toch kan men het beste materiaal verzamelen. De zieke plantendeelen werden dan geprepareerd ('t zij op alcohol, 't zij op formaline, 't zij op kopersulfaat-formaline) in het vreemdelingen-laboratorium te Buitenzorg of op een van de particuliere proefstations. Op eenige van deze laatste bracht ik ook langeren tijd door (Pasoe-

roean, Salatiga, Tjinjiroean, Wedi-Klaten, Medan) om van de werkwijzen en van ziektebestrijding op de hoogte te komen.

Veel dank ben ik verschuldigd aan de wetenschappelijke medewerkers van het Departement van Landbouw en 's lands Plantentuin te Buitenzorg, alsook van de verschillende proefstations.

Tevens ondernam ik eenige tochten met landbouwleeraren om van den inlandschen landbouw en van de ziekten der inlandsche gewassen op de hoogte te komen en materiaal te verzamelen.

Ik heb in de eerste plaats materiaal verzameld van ziekten door plantaardige parasieten veroorzaakt. Daarnaast heb ik echter ook insectenbeschadigingen en insecten bijeengebracht.

Theeziekten werden door mij verzameld in het Buitenzorgsche, op de vlakte van Pengalengan en in Siantar (Sum. O. K.).

Koffieziekten in Midden-Java (Kedoe, Semarang) het Malangsche en den kultuurtuin te Buitenzorg.

Kinaziekten op de Gouvernements kinaonderneming Tjinjiroean (Bandoeng).

Cacaoziekten in Midden-Java (Kedoe, Semarang).

Tabakziekten in de Vorstenlanden en Sum. O. K.

Suikerziekten te Pasoeroean.

Rubberziekten in het Krawangsche en Sum. O. K.

Klapperziekten in den cultuurtuin en Sum. O. K.

Rijstziekten te Pasoeroean en het Buitenzorgsche.

Ziekten van tweede gewassen in den cultuurtuin, den Tenger en de vlakte van Bandoeng.

Zooveel mogelijk werden bovendien steeds de parasitaire schimmels in cultuur gebracht. Deze zijn toegevoegd aan de schimmelcollectie van de Association Internationale des Botanistes, een door het rijk gesubsidieerd bureau, verbonden aan het Phytopathalogisch Laboratorium „Willie Commelin Scholten" te Amsterdam.

In het berglaboratorium te Tjibodas, waar ik twee weken verblijf hield, kweekte ik eenige schimmels, saprophyten, uit den grond van het oerbosch.

Bovendien werd zooveel mogelijk materiaal verzameld van zoogenaamde „wortelschimmels", fungi die in de wortels van verschillende cultuurplanten, als: thee, rubber, koffie, kina en aardappels parasiteeren. Zij bleken gemakkelijk in cultuur te brengen. Het is in vele gevallen niet bekend tot welke geslachten deze myceliën behooren. In 't geval van Hevea brasiliensis heeft men veelal met Fomes semitostus Petch te doen. In bijna alle gevallen werden aan

de myceliën gespcellen geconstateerd, wat er op wijst dat zij tot de familie der Hymenomyceten behooren. In Siantar vond ik de vruchtlichamen van Fomes semitostus voor het eerst op door wortelschimmel beschadigde theestruiken.

Aan het Deli-proefstation te Medan maakte ik een meer uitgebreide studie van een tabaksziekte, die tot nog toe daar onbekend was. Zij wordt veroorzaakt door een fungus, die waarschijnlijk tot de Hymenomyceten behoort en die gekenmerkt is door het voortbrengen van kleine bruinzwarte sklerotiën. De wortel wordt door de zwam in zoodanige mate aangetast dat de plant binnen een week afsterft.

Het ziektebeeld heeft overeenkomst met dat van de slijmziekte (Bacillus solanacearum), doordat de planten met aangetaste wortels verwelkingsverschijnselen vertoonen.

Dezelfde fungus werd waargenomen op Crotallaria soorten, Leguminosen, welke hier en daar in wisselbouw met tabak gekweekt worden. Infectieproeven met de schimmel van Crotallaria op tabak genomen, bracht aan het licht dat de schimmel, hoewel morphologisch gelijk aan die van tabak, weinig virulent is voor dit laatste gewas. Zoo al een infectieproef slaagt, sterft de tabak toch veel langzamer af, dan wanneer de plant met schimmel, afkomstig van tabak, wordt geïnfecteerd. Daarentegen werkte de tabakschimmel steeds doodelijk op Crotallaria in.

Denzelfden parasiet had ik op Java waargenomen op verschillende Leguminosen en Solaneeën; later vond ik dat de sclerotiënschimmel van het roode rot van suikerriet, door WENT beschreven, dezelfde bleek te zijn.

Op mijn terugreis door de Vereenigde Staten bemerkte ik dat daar in de sub-tropische staten op velerlei gewassen deze fungus voorkomt en bekend is onder den naam van Sclerotium Rolfsii Ell. Ook in Japan nam ik haar als parasiet op tabak waar.

Het ligt in de bedoeling van deze parasiet een uitgebreidere studie te maken; zij blijkt voor tropen en sub-tropen van veel belang te zijn.

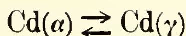
Gaarne breng ik aan de leden van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen mijn oprechten dank, daar zij mij tot deze reis in staat gesteld hebben.

Amsterdam, Jan. 1915. JOHANNA WESTERDIJK.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN een mededeeling aan over: „*De Allotropie van Kadmium V.*”

De Overgangswarmte Cd(α) ⇄ Cd(γ).

1. Gelijk wij eenigen tijd geleden in onze zesde mededeeling over de thermodynamica der normaalelementen [1]) hebben uiteengezet, moet bij het vaststellen der chemische energie van het WESTON-element rekening worden gehouden met het feit, dat Kadmium in verschillende allotrope vormen kan optreden. Terwijl wij op het vraagstuk in zijn geheel later zullen terugkomen, worde er hier slechts op gewezen, dat het van belang is, het warmte-effekt te kennen, dat den overgang



Cd(α) ⇄ Cd(γ)

begeleidt. Het hier te beschrijven onderzoek houdt zich met de bepaling dier grootheid bezig.

2. Tot dusverre is een dergelijke overgangswarmte van een metaal slechts in één enkel geval nauwkeurig bestudeerd. BRÖNSTED [2]) heeft nl. enkele maanden geleden langs direkten, kalorimetrischen weg vastgesteld, dat de omzetting

grauw tin → wit tin

bij 0° C. 532 gramkalorieën per gramatoom tin absorbeert.

3. De kalorimetrische methode kan in het door ons bestudeerde geval om verschillende redenen niet worden gevolgd. Wij hebben daarom gebruik gemaakt van een *Overgangselement* der zesde soort, gelijk dat indertijd door ERNST COHEN [3]) is beschreven. Dit element is opgebouwd naar het volgende schema:

Elektrode van een metaal M in de *stabiele* modifikatie.	Onverz. oplossing van een zout van M in willekeurige koncentratie.	Elektrode van het metaal M in de *metastabiele* modifikatie.

4. Tot dusverre kon een quantitatieve toepassing van dit overgangselement niet worden gemaakt, daar men een elektrisch scherp gedefinieerd metaal, dat een overgangspunt bezit, niet kende. Gelijk uit de metingen zal blijken, leent de omzetting α-kadmium ⇄ γ-kadmium zich voortreffelijk tot een dergelijk onderzoek.

[1]) Chemisch Weekblad **11**, 740 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914),

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 623 (1899)

In verband met andere bepalingen, die wij met het α- en γ-kadmium nog wenschen uit te voeren, hebben wij die modifikaties niet in één element samengebracht, maar als negatieve elektroden in cellen volgens HULETT gebruikt, die elk afzonderlijk werden bestudeerd. Het schema, volgens hetwelk onze cellen waren samengesteld, was dus:

Cd-α	Onverzadigde oplossing van $CdSO_4$ in willekeurige koncentratie	Kadmiumamalgaam 8 gew. % . . . (α-cel)

en:

Cd-γ	Onverzadigde oplossing van $CdSO_4$ in willekeurige koncentratie	Kadmiumamalgaam 8 gew. %. . . . (γ-cel).

5. Past men de vergelijking van GIBBS—VON HELMHOLTZ:

$$E_e = \frac{E_c}{n\varepsilon} + T\frac{dE_e}{dT}$$

op de α- en γ-cel elk afzonderlijk toe, dan ontstaan de vergelijkingen:

$$(E_e)_\alpha = \frac{(E_c)_\alpha}{n\varepsilon} + T\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (\alpha\text{-cel})$$

en

$$(E_e)_\gamma = \frac{(E_c)_\gamma}{n\varepsilon} + T\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (\gamma\text{-cel})$$

Hierin is $(E_e)_\alpha$ de elektrische energie der α-cel bij $T°$; $(E_c)_\alpha$ het warmte-effekt, dat optreedt, wanneer bij $T°$ een gramatoom α-kadmium aan een onbegrensd groote hoeveelheid kadmiumamalgaam van 8 gew. % wordt toegevoegd.

De beteekenis van $(E_e)_\gamma$ en $(E_c)_\gamma$ is geheel analoog.

6. Uit onze beide vergelijkingen volgt:

$$(E_c)_\gamma - (E_c)_\alpha = n\varepsilon\left[(E_e)_\gamma - (E_e)_\alpha - T\left\{\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma - \left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha\right\}\right] . \quad (1)$$

Nu is het eerste lid dezer vergelijking niets anders dan de overgangswarmte van 1 gramatoom γ-kadmium in α-kadmium bij $T°$ de grootheid, die wij wenschen te leeren kennen.

Men behoeft dus slechts de E.K. en den temperatuurkoëfficiënt der E.K. van een γ- en een α-cel bij de temperatuur T te bepalen om de overgangswarmte bij die temperatuur te leeren kennen.

7. Zooals wij vroeger[1]) hebben aangetoond, zijn de door HULETT

[1]) Verslagen 23, 60 (1914).

uitvoerig bestudeerde cellen niets anders dan onze γ-cellen. Uit zijn waarnemingen[1]) tusschen 15° en 40° volgt:

$$(E_e)_{\gamma}^{t^0} = 0.05047 - 0.0002437\,(t-25)\ Volt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

8. Onze α-cellen werden gemaakt door uit te gaan van γ-cellen, waarin het γ-kadmium allereerst in α-kadmium werd omgezet.

De wijze, waarop de γ-cellen worden geformeerd, alsmede de inrichting tot het meten van hare E.K. (tot op 0.02 Millivolt.) hebben wij vroeger[2]) uitvoerig beschreven.

Hier worde nog vermeld, dat wij als normaal-elementen 2 WESTON-cellen alsmede 2 CLARK-elementen hebben gebruikt, die in een thermostaat steeds op 25.°0 werden gehouden. Als E.K. van het WESTON-element werd de waarde 1.0181 Volt. bij 25°.0 aangenomen.

De verhouding $\left(\frac{\text{E. K. CLARK}}{\text{E. K. WESTON}}\right)_{25^\circ.0}$ bleek te zijn:

31 Oct. 1914	1.3948
17 Dec. 1914	1.3947
19 Jan. 1915	1.3947

Wij hebben elf γ-cellen gemaakt.

Bij 25°.0 was hare E.K. 0.0504 Volt. Nadat zij gedurende 14 etmalen bij 25°.0 hadden gestaan, was het daarin aanwezige γ-kadmium in β-kadmium overgegaan, hetgeen daaruit bleek, dat de E. K. tot 0.048 Volt. bij 25°.0 was gedaald. Ten einde het β-kadmium in de α-modifikatie over te voeren, plaatsten wij de cellen gedurende 14 etmalen in een oliethermostaat, die op 47°.5 werd gehouden. Nadat zoowel het kadmiumamalgaam alsook de elektrolyt door nieuw materiaal was vervangen, werd de E. K. der cellen opnieuw bij 25°.0 bepaald. Daarbij bleek, dat in 4 van de 11 cellen het β-kadmium in α-kadmium was overgegaan. De E. K. dier vier cellen was nl. 0.0474 Volt. (Vergelijk onze derde mededeeling over het kadmium).

9. Deze α-cellen werden nu systematisch bij 25°, 20° en 15° bestudeerd, ten einde haren temperatuurkoëfficiënt te leeren kennen. Tabel I geeft een overzicht der metingen. De afhankelijkheid van $(E_e)_\alpha$ van de temperatuur wordt volgens deze resultaten voorgesteld door de vergelijking:

$$(E_e)_{\alpha}^{t^\circ} = 0{,}04742 - 0{,}000200\,(t-25)\ \text{Volt.} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

---

[1]) Trans. Americ. electrochem. Society **15**, 435 (1909). HULETT heeft met 10 gew. % amalgaam gewerkt. Dit is tusschen 0° en 40° een tweephasen systeem.

[2]) Verslagen **23**, 60 (1914).

TABEL I.

E. K. der α-Cellen in Volt.

Datum	Temperatuur	Cel H_2	Cel H_4	Cel H_5	Cel H_6	Gemiddeld
Jan. 14	25°.0	0.04751	0.04740	0.04763	0.04758	
15 vm.	25.0	0.04725	0.04797	0.04710	0.04714	0.04742
15 nm.	25.0	0.04721	0.04790	0.04710	0.04710	
16	25.0	0.04728	0.04794	0.04731	0.04731	
Jan. 18	20°.0	0.04848	0.04837	—	—	
19 vm.	20.0	0.04843	0.04833	—	—	
19 nm.	20.0	0.04849	0.04841	—	—	
19 's av.	20.0	0.04832	0.04836	—	—	0.04841
20	20.0	0.04840	—	—	—	
21	20.0	0.04843	—	0.04850	0.04860	
22	20.0	0.04833	—	0.04833	0.04843	
Jan. 23 vm.	15°.0	0.04908	—	0.04944	0.04947	
23 nm.	15.0	0.04925	—	0.04966	0.04968	0.04943
24	15.0	0.04959	—	0.04948	0.04956	
25	15.0	0.04924	—	0.04928	0.04937	
Jan. 25	25°.0	0.04752	—	0.04759	0.04761	

10. De reproduceerbaarheid dezer cellen is niet minder goed dan die der γ-cellen. Immers, berekent men met behulp van verg. (3) de E.K. der α-cel bij 0° C., dan vindt men $(E_e)_{\alpha}^{0°} = 0.05245$ Volt, terwijl een cel, die wij vroeger[1]) bij 0° C. hadden onderzocht, eene E.K. 0,05225 Volt bezat. Deze cel was op een ander tijdstip met andere kadmiumsulfaatoplossing en ander amalgaam geformeerd.

11. Ter berekening der overgangswarmte van α-kadmium in γ-kadmium bij 18° C. hebben wij nu de verschillende numerische waarden der grootheden, in verg. (1) voorgesteld, in die vergelijking in te voeren.

Uit (2) volgt:

[1]) Verslagen 23, 60 (1914). § 16.

$(E_e)_\gamma^{18°} = 0{,}05217$ Volt.

$$\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma^{18°} = -\ 0{,}0002437\ \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}.$$

Uit (3) volgt:

$(E_e)_\alpha^{18°} = 0{,}04885$ Volt.

$$\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha^{18°} = -\ 0{,}000200\ \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

dus:

$$(E_c)_\gamma^{18°} - (E_c)_\alpha^{18°} = 46105\ [0{,}05217 - 0{,}04885 - 291\ (-0\ 0002437 +$$
$$+\ 0{,}000200)]\ \text{gramkalorieën} = \mathbf{739}\ \text{gramkalorieën}.$$

De overgang van 1 gramatoom α-kadmium in de γ-modifikatie gaat dus bij 18° C. gepaard met eene absorptie van 739 gramkalorieën.

12. Ten slotte worde er op gewezen, dat de temperatuur, bij welke $(E_e)_\alpha = (E_e)_\gamma$ wordt, ons het metastabiele overgangspunt α-kadmium $\rightleftarrows$ γ-kadmium doet kennen.

Stellen wij (2) = (3), dan vindt men:

$$0.00305 = 0.0000437\ (t - 25)$$
$$t = 94°{,}8$$

Utrecht, Januari 1915. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN, een mededeeling aan „*Aanteekening bij onze Verhandeling over de Allotropie van Lood.* I".

In onze eerste mededeeling over de allotropie van Lood [1]) hebben wij er op gewezen, dat wij het onderzoek over dit metaal opnieuw hadden ter hand genomen tengevolge van een schrijven van den Heer HANS HELLER, cand. chem. te Leipzig, dat den weg tot verder onderzoek heeft aangewezen en waarin hij ons heeft uitgenoodigd zijne proeven verder voort te zetten.

De Heer HELLER schrijft ons in een brief d.d. 21 Jan. 1915: „gewünscht hätte ich freilich, dass der Ort, an dem ich meine Versuche machte, das hiesige Chemische Laboratorium, in der Veröffentlichung genannt worden wäre".

Gaarne voldoen wij alsnog door publikatie van het bovenstaande aan het verzoek van den Heer HELLER.

Utrecht, Januari 1915. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

---

[1]) Verslagen **23**, 754 (1914).

Physiologie. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: „*Over het hartrhytme.*"

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

1. *Het a-v-interval en refractair stadium.* [1])

De normale hartrhytmiek komt tot stand door een samenstel van verschillende factoren, waaronder de prikkelbaarheid en de prikkelgeleiding der verschillende onderdeelen van het hart groote beteekenis hebben. Ik heb nu een reeks van onderzoekingen aan kikvorschen gedaan, waarbij ik deze beide voorname eigenschappen van het hart door middel van veratrine gewijzigd heb. Ik ging dan bij mijn proefnemingen aldus te werk: het hart werd aan de punt gesuspendeerd, nadat ik het sternum verwijderd had, het pericard opengeknipt en het frenulum doorgesneden. De enkelvoudige suspensie werd daarom gebruikt, omdat het mijn bedoeling was na de vergiftiging alle systolen op te schrijven gedurende een paar uur en langer; dit nu is met één hefboom beter te bereiken dan met twee. Ik had dan bovendien met één wrijving te doen op het beroete papier voor het opschrijven der boezem- en der kamersystolen, zoodat de opeenvolging naar den tijd hiervan beter te beoordeelen is en het geheele beeld meer overzichtelijk wordt. De curven werden door den hefboom opgeschreven op een beroet papier zonder eind, dat om drie kymographia heen gebracht was; de voortbeweging werd op de gewone wijze verkregen door een dezer toestellen te laten draaien, terwijl de twee andere dan met losgeschroefde assen meedraaiden. Op deze wijze kon ik een $2^1/_2$ uur lang na de vergiftiging alle curven vastleggen en kreeg ik het heele vergiftigingsbeeld voor me; ter vergelijking werden dan eerst een honderdtal systolen van het onvergiftigde hart opgenomen. Tot een maximum van 10 druppels 1 $^0/_0$ acetas veratrini werd dan in de buikholte ingespoten. Ongeveer 10 min. na de inspuiting werden de systolen grooter en breeder, het a-v-interval nam toe, de electrische prikkelbaarheid van de kamer af. Als ik vóór de vergiftiging de zwakste prikkel bepaalde, waarmee ik in het begin van de diastole een extrasystole kon krijgen, dan moest ik na de vergiftiging deze versterken of later laten invallen om hetzelfde effect te bereiken. Dit schreed voort tot ik ten slotte gedurende de geheele diastole met de sterkste prikkels geen effect meer kreeg op de kamer.

[1]) De hierin voorkomende proefnemingen werden door mij medegedeeld in een voordracht, gehouden in de vergadering der biologische sectie van het Genootsch. t. bev. der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam van 19 November 1914.

In dit vergiftigingsstadium verkreeg ik een geheel nieuw verschijnsel en wel dit: er ontstond op prikkeling in het laatst der diastole géén extrasystole, maar wel een pauze van de kamer. De duur van deze pauze was altijd zoodanig, dat zij, gevoegd bij den duur van de voorafgaande hartperiode, samen twee hartperiodes omvatte. De pauze zette in met een extrasystole van den boezem. De boezem was nu wel prikkelbaar, wat bevorderd werd door de verlenging van het a-v-interval. Deze extrasystole van den boezem ontstond door retrograde prikkelgeleiding of bij sterke prikkels door stroomlissen.

De eerstvolgende prikkeling vanaf de sinus venosus komend, vindt dan den boezem refractair. Hierdoor valt dan één boezem, maar ook één kamersystole uit het normale rhytme uit, en zoo ontstaat een extrapauze. Het is nu merkwaardig te zien, hoe sterk verbreed de postcompensatoire systoles na deze extrapauzen zonder extrasystolen zijn. Trouwens dit feit klopt volkomen met de wet over het arbeidsbehoud van het hart (LANGENDORFF). In mijn geval toch treedt pauze van de kamer en dus rust van de kamer op zonder voorafgaande extrasystole. De voorwaarden tot het ontstaan van een zoo breed mogelijke postcompensatoire systole (volgens LANGENDORFF) zijn dan het allergunstigst.

De prikkelbaarheid van de hartspier is gedurende de pauze weer veel verbeterd. Dit blijkt hieruit, dat de eerstvolgende systole na de postcompensatoire optreedt in de diastole van deze postcompensatoire systole. De kamer is dus nu voor de zwakke physiologische prikkeling, komend uit den boezem, ontvankelijk, terwijl zij twee hartperioden te voren in de diastole nog onprikkelbaar was voor veel sterkere, kunstmatige prikkel. Ook door kunstmatige prikkeling in de diastole van de postcompensatoire curve kon ik weer extrasystolen bewerken, die uitbleven als ik met dezelfde prikkelsterkte op hetzelfde oogenblik van de diastole in het normale rhytme prikkelde. Experimenten, waarbij ik tevens de actiestroomen opnam, leerden me, dat de kamer gedurende de extrapauze ook geen actiestroom opleverde.

Dit experiment heb ik meer dan 100 maal herhaald. Een extraprikkel, die iets later invalt, geeft weer een extrasystole (zie Fig. 1 onderste rij 7[de] systole).

In een later stadium van de vergiftiging gaat het rhytme van de kamer halveeren, nadat de grootte der systolen eerst is afgenomen. De oorzaak hiervan ligt in de verlenging van de refractaire periode en van het a-v-interval. Een boezemsystole valt daardoor ten slotte in de refractaire periode van de voorafgaande kamersystole zoodat dan elke 2[de] boezemsystole onbeantwoord blijft door de kamer. Ook

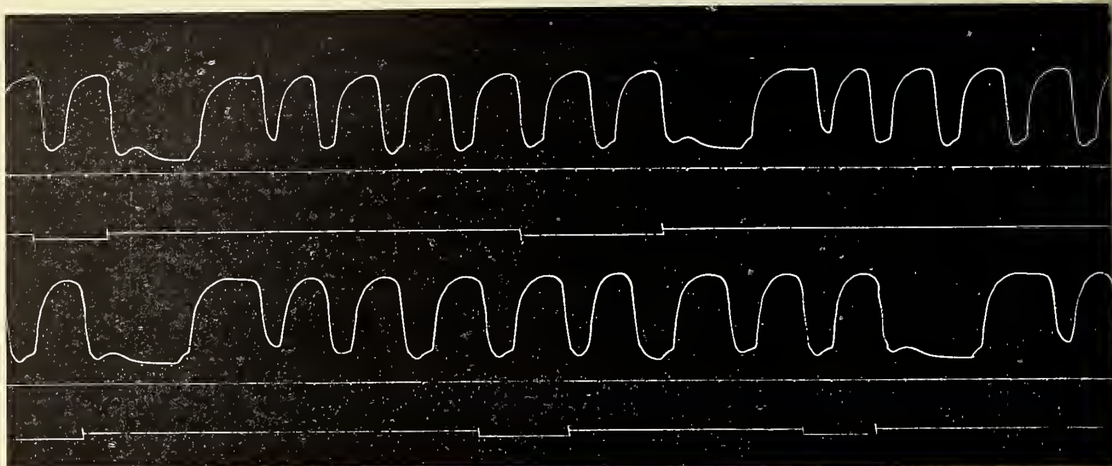


Fig. 1.

van boezem en kamer allebei kan de rhytmehalveering in eens optreden (n.l. ten opzichte van de sinuscontracties).

Na deze rhytmehalveering is de a-v tijd weer verkort, de prikkelbaarheid van de kamer verbeterd: een extraprikkel gedurende de diastole geeft weer een extrasystole, maar nu zonder compensatoire pauze; de rij der kamercurven is slechts één boezemsystole opgeschoven. De duur van deze extraperiode + de duur van de voorafgaande periode is nu gelijk aan den duur van $1^1/_2$ hartperioden.

Als nu dit gehalveerde rhytme van de kamer een korten tijd bestaan heeft, dan kan ik met één inductieslag gedurende de diastole dit rhytme weer terugvoeren tot het oorspronkelijke, dat dan weer eenigen tijd kon blijven bestaan: een kunstmatige rhytmewisseling dus. Dit experiment is als volgt te verklaren: In de eerste plaats staat vast, dat de metabole toestand van de hartspier wel zóó was, dat het hart in het normale rhytme kon pulseeren; dan ontbraken de physiologische prikkelingen van den boezem komend ook niet, want de kamer alleen klopte in het gehalveerde rhytme; en toch zou dit gehalveerde rhytme bewaard gebleven zijn, als ik niet door een extraprikkel had ingegrepen. De oorzaak ligt hierin, dat de systolen van het gehalveerde type veel grooter en breeder zijn dan die van het niet gehalveerde. Elke stystole op zichzelf van het gehalveerde type heeft dus een grootere refractaire periode, zoodat elke tweede boezemsystole niet door de kamer kan worden beantwoord. De hartekamer zit dus als 't ware gevangen in haar eigen rhytme; was er nu maar één smallere systole met een kleinere refractaire periode tusschen, dan zou het

normale rhytme met de kleinere systolen weer hersteld zijn. Welnu deze kleine systole krijg ik als antwoord op den extraprikkel en omdat deze laatste inviel direct na een boezemsystole, volgt op de extrasystole geen compensatoire pauze, maar krijg ik na den extraprikkel een continu herstel van het oorspronkelijk rhytme. Volgde op de extrasystole een compensatoire pauze, dan zou dit rhytmeherstel niet kunnen plaats vinden want de postcompensatoire systole zou weer vergroot (= verbreed) zijn en zoo het gehalveerde rhytme weer herstellen. We hebben hier dus tevens voor ons een voorbeeld van een extrasystole zonder compensatoire pauze. Zoo kan de kamer dan weer een 5 min. b.v. in het oorspronkelijk rhytme pulseeren, om dan weer op de gewone wijze over te gaan in het gehalveerde. Gedurende den eersten halveeringstijd was de metabole toestand van de hartspier zeker veel verbeterd, maar elke groote systole van dit type heeft op zichzelf grooter refractaire periode dan elke kleine systole van het normale rhytme. De pauzen in dit laatste rhytme zijn echter veel kleiner, zoodat na eenigen tijd de refractaire periode op een gegeven moment na een systole van de kamer niet meer afhangt van de voorafgaande systole alleen; door de onvoldoende restauratie toch tusschen de snelle hartperioden hebben ook de voorafgaande systolen hiertoe nog het hunne bijgedragen; zoo verlengt dan weer de refractaire periode dusdanig, dat opnieuw halveering van het kamerrhytme optreedt. Dezen overgang kon ik ook kunstmatig bewerkstellingen en wel door precies denzelfden ingreep, waarmee ik het gehalveerde rhytme kon omzetten. Door een extraprikkel gedurende of kort na de diastole maakte ik een extrasystole; deze werd gevolgd door een compensatoire pauze, waarna de postcompensatoire systole, zooals steeds, vergroot en verbreed is. De vergroote refractaire periode hiervan is oorzaak, dat het gehalveerde rhytme weer terugkeert, omdat de eerstvolgende boezemsystole nu weer in dit refractaire stadium valt. Deze rhytmeomzettingen kon ik zoo naar willekeur bewerkstelligen, als het kamerrhytme eenigen tijd gehalveerd was.

Een tweede methode van rhytmeomzetting voerde ik uit volgens een geheel ander principe en met even zeker gevolg. Als de kamer na de veratrinevergiftiging pulseerde in het gehalveerde rhytme, dan kon ik door afkoeling van den sinus venosus, de impulsen hiervan uitgaande in langzamer tempo de kamer doen toekomen. Zoo schoof elke tweede boezemsystole over de refractaire periode van de voorafgaande kamersystole heen en kwam herstel van het oorspronkelijk kamerrhytme tot stand. Als overgang kreeg ik dan wel hart-bigeminie en -trigeminie. We krijgen hier dus door afkoe-

ling van den sinus venosus vergrooting van de kamerfrequentie: een uitzondering dus op de proef van Gaskell, die leert, dat hierdoor verlangzaming van het rhytme optreedt. Verwarming van den sinus venosus geeft na het vorig experiment weer terugvoering van het rhytme tot het gehalveerde.

Een andere methode om rhytmewisselingen te bewerkstelligen is verwarming en afkoeling van de kamer. Verwarming van de kamer kort de refractaire periode hiervan in en doet dus het gehalveerde rhytme omzetten in het normale; afkoeling van de kamer geeft dan weer herstel tot het gehalveerde rhytme. Het snelst kon ik het gehalveerde kamerrhytme omzetten in het normale door afkoeling van den sinus venosus en tegelijkertijd verwarming van de kamer. Vooral door deze laatste methode gelukt de rhytmeomzetting altijd. De omzetting door een inductieslag gaat alleen, wanneer het gehalveerde rhytme nog niet al te lang bestaan heeft of wanneer bij teruggaan van de vergiftiging het gehalveerde rhytme, na verloop van niet te langen tijd, weer in het niet gehalveerde zou overgaan.

Zoo zag ik ook spontaan herhaaldelijk rhytmewisselingen ontstaan. Deze rhytmewisselingen hadden bij toename van het vergiftigingsproces tot resultaat het gehalveerde rhytme, dat dan door verdere halveeringen op 1 kamersystole 4, 8 of ook wel 5, 6 of 7 boezemsystoles liet ontstaan. Bij teruggaan van de vergiftiging gedurende het halveeringsstadium traden deze rhytmewisselingen ook op met als resultaat het normale rhytme. Het is duidelijk, dat deze rhytmewisselingen gepaard gaan met afwisselende verlenging en verkorting van het a-v-interval. De verlenging komt tot stand gedurende het snelle rhytme, de verkorting door restauratie gedurende het langzame gehalveerde rhytme.

Schrijdt de vergiftiging voort, dan treedt er geen restauratie in, maar door verlenging van het a--vinterval en de refractaire periode is verdere halveering het noodzakelijk gevolg.

2. *De prikkelgeleiding in de hartkamer.*

We hebben gezien, dat de prikkelgeleiding tusschen boezem en kamer door de vergiftiging met veratrine verlangzaamt. Omtrent de voortgeleiding van de prikkeling in de kamerspier zelf, zeggen de mechanogrammen ons niets. Om hierover meer te weten te komen, nam ik de actiestroomen op vóór en op gezette tijden na de vergiftiging.

In Fig. 2 hebben we de suspensiecurve en het electrogram van een onvergiftigd kikkerhart. Tijd in $^1/_5$ sec. Afleiding boezem-kamer.

Terwijl ik overigens alle omstandigheden gelijk laat, doe ik 12

minuten na injectie van 5 druppels 1 % acet. veratrini weer een opname (zie Fig. 3).

De R top is verhoogd en verbreed, ze is iets gespleten.

De T top is positief geworden, de verbindingslijn tusschen de R en de T is gedaald. Het hartrhytme is verlangzaamd. De pauzen tusschen de mechanogrammen zijn verlengd, maar tusschen de electrogrammen verkort. De electrogrammen vóór de vergiftiging duurden tot het begin, er na tot het eind der diastole; de duur der electrogrammen gaat parallel met den duur der refractaire periode. Beide zijn uitingen der metabole processen in de hartspier. Het begin van den R uitslag loopt na de vergiftiging veel meer op de suspensiecurve vooruit als vóór de vergiftiging. Het stadium van de latente prikkeling is dus na de vergiftiging aanmerkelijk verlengd.

Direct na de halveering van het kamerrhytme 1 uur 20 min. na de inspuiting, verkrijg ik de opname van Fig 4.

Men ziet, dat met het herstel van den metabolen toestand van de hartspier de hierboven aangegeven veranderingen voor een groot gedeelte weer teruggegaan zijn. Ik wijs hier alleen even op de verkorting in duur van den R. uitslag. Het a-v-interval is zelfs weer korter als vóór de vergiftiging. Rhytmeverlangzaming werkt verkorting, de vergiftiging verlenging van dit interval in de hand.

Direct na de halveering wint de verkorting het.

35 minuten na de opname van Fig. 4 verkrijg ik opname Fig. 5. De R-tak is weer verbreed en gespleten, het a-v-interval is toegenomen en eveneens het stadium van de latente prikkeling.

Wanneer we nu in analogie met den duur der actiestroomen voor de dwarsgestreepte spieren, in den duur van den R-uitslag een maat zien voor de snelheid der prikkelgeleiding in de hartspier, dan wordt dit wisselen in duur van den R-uitslag ons ineens duidelijk. Door de vergiftiging neemt de snelheid van prikkelgeleiding af, na de halveering gaat het in het begin weer beter, bij voortschrijden van de vergiftiging gaat de geleiding dan later in dit gehalveerde rhytme ook weer slechter.

We zagen hiervoor, dat de prikkelbaarheid van de hartspier dezelfde schommelingen ondergaat gedurende de vergiftiging en het halveeringsproces. Dit kan dan ook wel niet anders, want voortleiden van een prikkeling beteekent, dat een niveau, dat in prikkeling is, een volgend niveau aanspreekt. De snelheid, waarmee dit aanspreken kan gebeuren, hangt af van de prikkelbaarheid.

In een volgend stadium van de vergiftiging kloppen de basis en de punt van de kamer alterneerend sterker. (Zie Fig. 6). De a-v-tijd is weer toegenomen. Als ik nu 25 minuten later opnieuw een

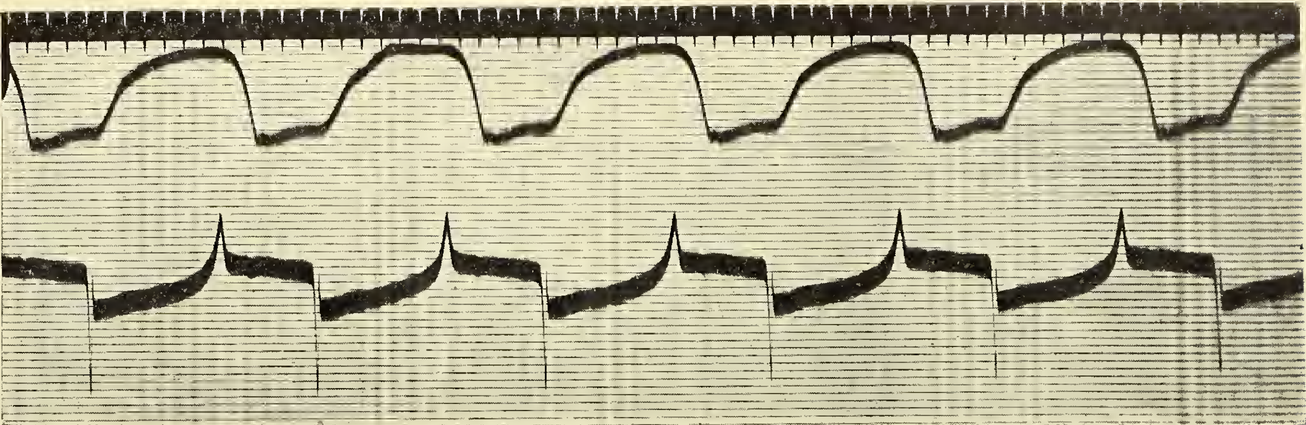


Fig. 2.

In Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 en 10 is bovenaan de tijd in $^1/_5$ sec.; hierna volgt de suspensiecurve met den top naar den tijd gericht; onder aan de snaaruitslagen (de negativiteit van de basis geeft in alle curven een uitslag van den tijd af, naar onderen toe dus).

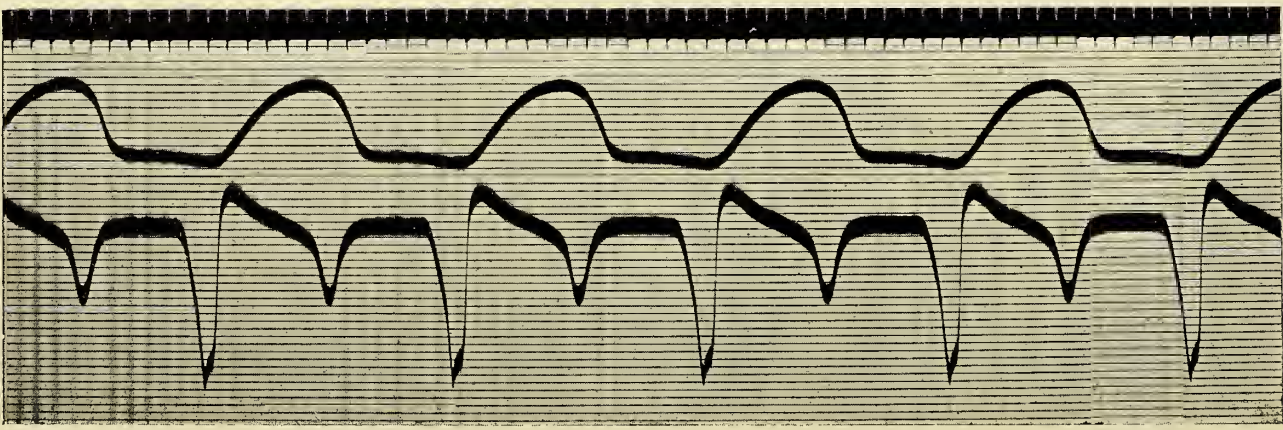


Fig. 3.

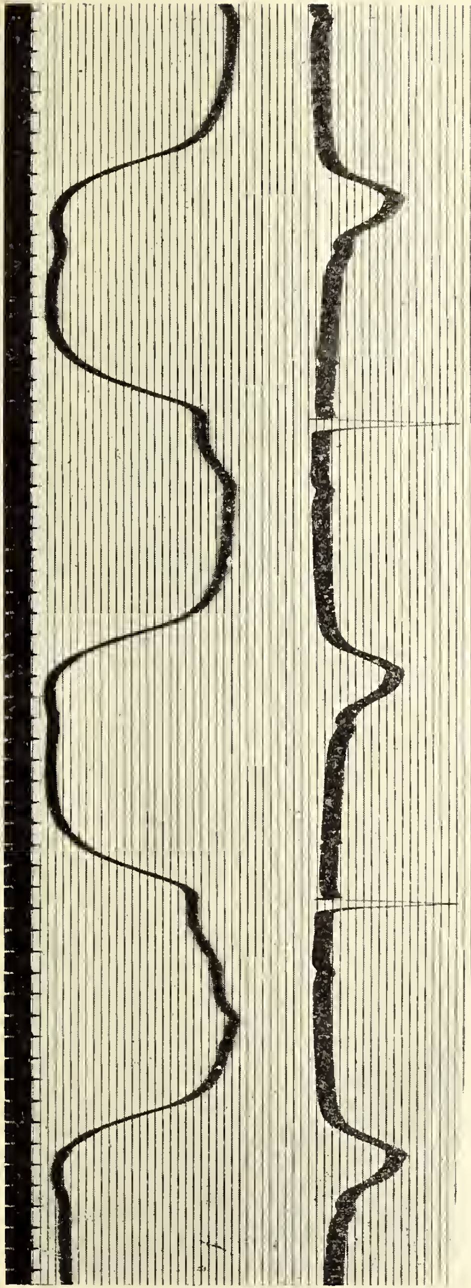


Fig. 4.

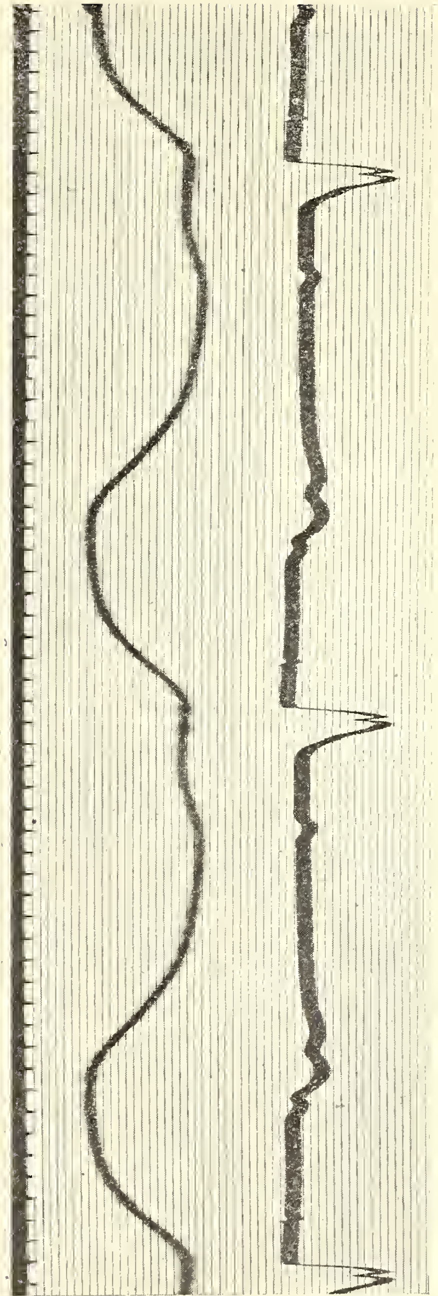


Fig. 5.

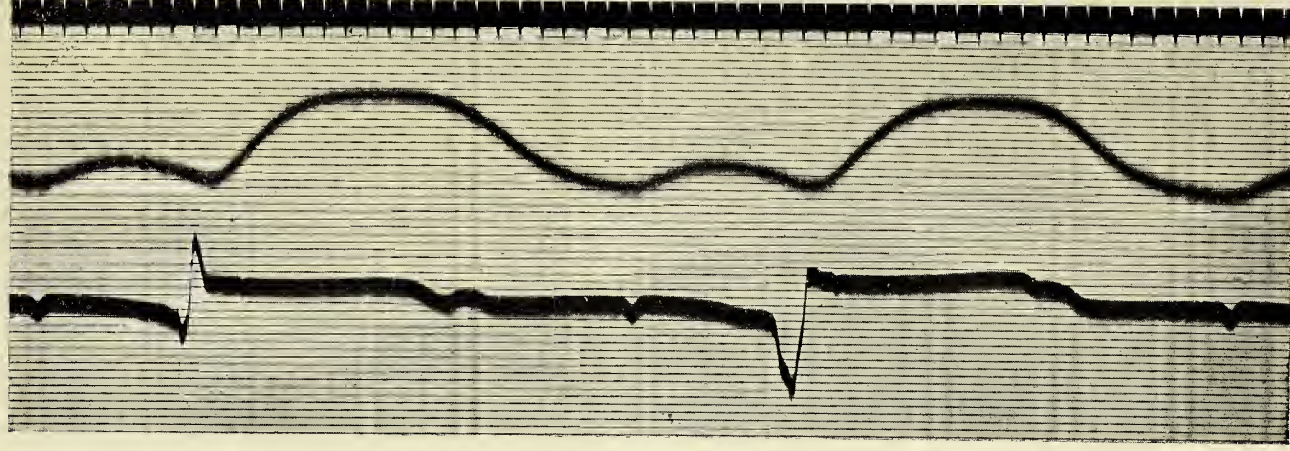


Fig. 6.

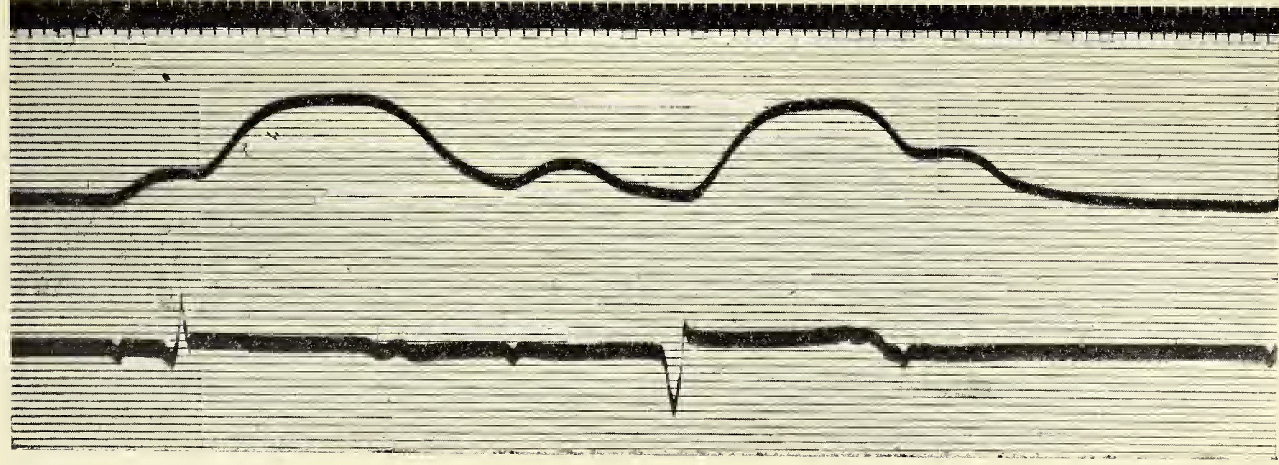


Fig. 7.

opname doe (zie Fig. 7) is elke 3de systole uitgevallen. In Fig. 7 zien we dus een bigeminusgroep, waarvan de punt en de basis alterneerend pulseeren. Ook met het bloote oog was dit goed waar te nemen. We zien na de lange pauze een kort a-v-interval, na een korte een lang a-v-interval. Ook aan mijn suspensiecurven van hartbigeminie en -trigeminie na veratrinevergiftiging, die ik in een groot aantal bezit, is de toename van het a-v-interval binnen de bi- en trigeminusgroepen waar te nemen. Als voorbeeld geef ik Fig. 8.

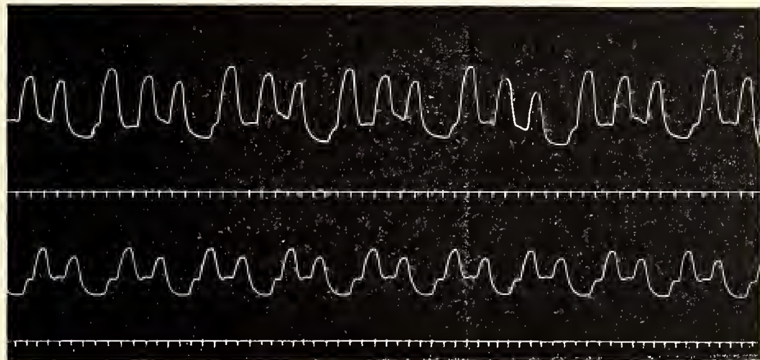


Fig. 8.

Ik heb me afgevraagd, of we hier met een strenge wettelijke verhouding te doen hebben. Is de prikkelgeleiding na een lange pauze steeds beter als na een korte?

Ik heb nu met een geheel andere bedoeling een uitgebreid onderzoek ingesteld naar de potentiaalverschillen, die in het hart optreden bij extrasystolen. Ik prikkelde daarbij in een reeks van proeven den boezem. Deze curven kon ik dus voor de uitmetingen gebruiken en nu bevind ik voor de extrasystolen het a-v-interval verlengd, voor de postcompensatoire systolen verkort, vergeleken bij de a-v-intervallen van het ongestoorde rhytme. Ditzelfde gedrag vertoonde de duur van den R-uitslag. Ik meen hiermee vastgesteld te hebben een wet van het behoud van het geleidingsvermogen, zoowel voor de verbindingsbundels der afzonderlijke hartafdeelingen als voor de hartspier zelf. Zoo heeft Langendorff vastgesteld, dat de extrasystole kleiner, de postcompensatoire systole grooter is dan de normale systolen en zag hierin een wet over het behoud van den arbeid voor de hartspier.

Als ik nu 20 minuten na de opname van fig. 7 opnieuw een opname doe, zijn de basisslagen uitgevallen en is hiermee opnieuw rhytmehalveering tot stand gekomen, maar nu met systolen van het punttype. Tusschen elke 2 puntsystolen is nu één boezem-

systole, die niet door de kamer wordt beantwoord. Deze tweede wijze van rhytmehalveering zag ik ook dikwijls bij mijn suspensiecurven. Hierbij vormden zich dan hartpoly-, tri- en bigeminie als overgangsstadia.

De verlangzaming van de prikkelgeleiding door vergiftiging met veratrine gaf aanleiding tot het vormen van een gespleten R-top. Als voorbeeld geef ik hier Fig. 9.

De wijze, waarop dit electrogram ontstond, zal ik hier even kort aangeven. Om $2^1/_2$ uur spoot ik den kikker 8 druppels 1 $^0/_0$ veratrine in de buikholte; 2 uur 50 min. was er rhytmehalveering, het electrogram vertoont een zeer snellen R-top. In de volgende opnamen om 3 uur, 3 uur 10 min., 3 uur 30 min., en 3 uur 45 min. blijft de R-top ongespleten, maar van opname tot opname wordt hij breeder. De duur van den R-top is in de laatste opname $1^1/_4$ tijdseenheid van $^1/_5$ sec. In de volgende drie opnamen om 4 uur 5 min., 4 uur 20 min., en 4 uur 30 min. is de duur $1^3/_4$, 2 en bijna 3 tijdseenheden.

Met de toename in duur van de R zie ik van opname tot opname de splijting duidelijker uitgesproken. De opname van 4 uur 30 is hier weergegeven in Fig. 9. Het ontstaan van de splijting van den R-tak is hierdoor duidelijk. Door verlangzaming van de prikkelgeleiding komt telkens de invloed van de apexnegativiteit iets later (door dezen invloed toch komt de daling van de R tot stand). Eindelijk komt deze invloed zoo laat, dat de basisnegativiteit na vorming van den snellen beginuitslag reeds weer aanstijgt voor den tonischen langzamen T uitslag.

Door de volgende opname, die ik om 4 uur 40 min. deed, wordt dit verband nog duidelijker. Hiervoor had ik de hartpunt ruim gecauteriseerd met een gloeiende sonde. Bij overigens gelijke afleiding (boezem-hartpunt) verkreeg ik nu opname Fig. 10.

Hierin zie ik inderdaad weer hetzelfde begintopje. De verklaring van de topsplijting is hiermee duidelijk. De oorzaak ervan ligt echter in de verlangzaming van de prikkelgeleiding en de wijze waarop de hartspier contraheert.

Tevens kan men in deze proefnemingen een experimenteel bewijs zien, dat de twee componenten, uit de interferentie waarvan het definitieve electrogram van de hartkamer ontstaat (bij diphasische afleiding), bestaan uit een snellen begin- en een daaropvolgenden langzamen uitslag. Volgens SAMOJLOFF, die ook in zijn monophasische ventrikelcurven het begintopje zag, zou dit ontstaan, doordat de afleiding nooit zuiver monophasisch te verkrijgen was; hij veronderstelde, dat de curven voor een gedeelte nog diphasisch waren en dat daardoor het scherpe begintopje zou ontstaan. In mijn curven echter ziet men het begintopje, voordat de invloed van de apexne-

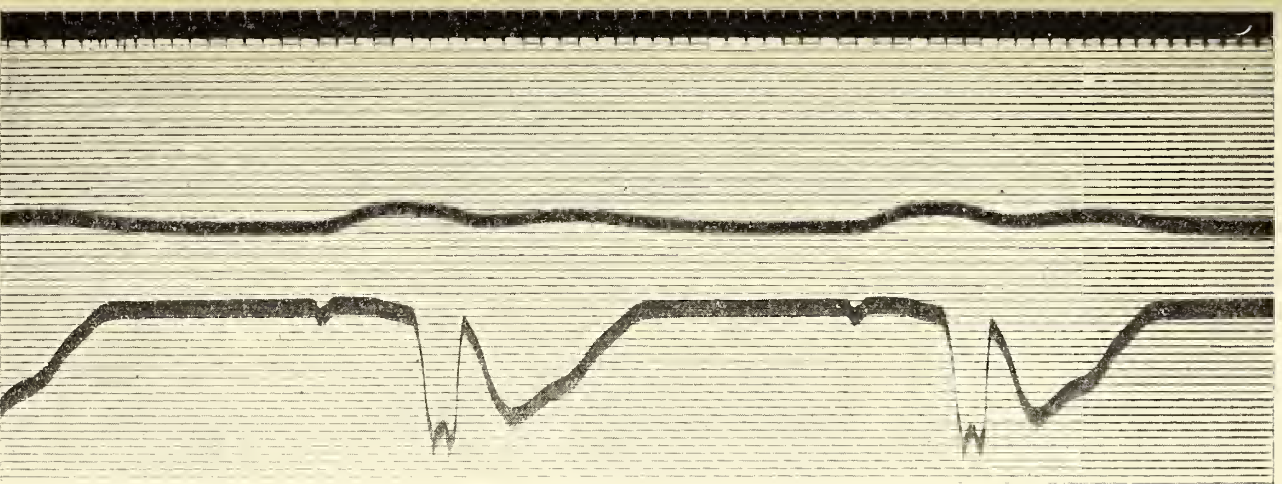


Fig. 9

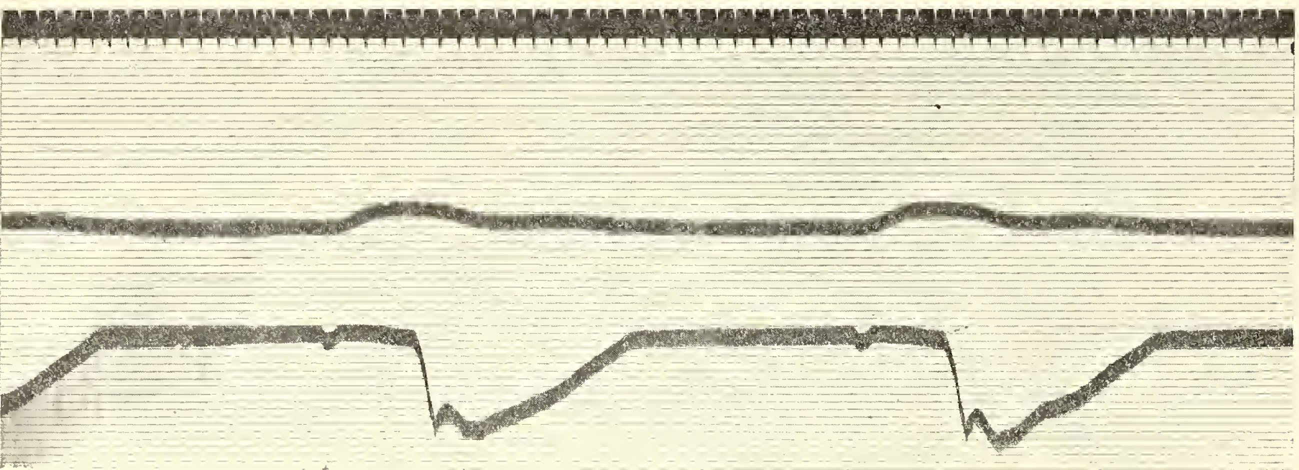


Fig. 10

gativiteit zich doet gelden. Het gedeelte van de kamercurve, waarin de scherpe begintop valt, is dus zeker zuiver monophasisch. Bij mijn met veratrine vergiftigde kikkerharten vond ik dezen gespleten R-top steeds; het is echter geen specifiek gevolg der veratrinewerking, maar overal, waar verlangzaming van de prikkelgeleiding plaats vindt, treedt de gespleten R-top op; zoo ook bij de extrasystolen der zoogdieren.

Door deze laatste proefnemingen is tevens aangegeven, hoe men ook volgens andere methoden de splijting van den R-tak kan bewerken en bestudeeren. Voor de genese van het electrocardiogram is dit wel van belang. Het komt me tevens waarschijnlijk voor, dat het zuiver diphasische electrogam van de kamer bestaat uit een snelle diphasische R-uitslag en een T-tak, die nu eens positief dan negatief is. Deze opvatting zou dan tevens een verklaring aangeven voor het ontstaan van de S-tak.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan over: „*Stelsels van cirkels, die door een bundel van kegelsneden bepaald worden.*"

De osculatiecirkels en de dubbelrakende cirkels der kegelsneden van een bundel vormen twee tweevoudig oneindige stelsels: van deze zal ik in het volgende eenige eigenschappen beschouwen.

1. Elke rechte n door een basispunt B van een bundel van kegelsneden, (β^2), is normaal van één β^2. Aan n voeg ik toe de middellijn m van β^2, die door B gaat. Daar elke rechte door B de centra van twee β^2 draagt, bestaat tusschen m en n een verwantschap (2,1). Elke coïncidentie is een as; *elk basispunt is dus top van drie kegelsneden: de assen omhullen een kromme van de derde klasse* $^3\alpha$.

Daar de oneindig verre rechte, l_∞, as is voor de beide parabolen van den bundel, dus *dubbelraaklijn* van $^3\alpha$, behoort tot een bundel van evenwijdige stralen slechts één as.

De assen a vormen op de rationale kromme $^3\alpha$ een quadratische involutie, waarvan elk paar bestaat uit de assen a_1, a_2 van een bepaalde kegelsnede. De *centrale* van den bundel (meetkundige plaats der centra) is de bijbehoorende involutiekromme en tevens bestanddeel van de *orthoptische lijn* van $^3\alpha$; het ontbrekende deel[1]) is blijkbaar de rechte l_∞.

De meetkundige plaats van de toppen T der kegelsneden β^2 heeft in elk basispunt een drievoudig punt. Daar een willekeurige β^2 vier

[1]) Op een rechte r bepalen de paren loodrechte raaklijnen van $^3\alpha$ een (3,3). Elk snijpunt van twee loodrechte raaklijnen is een dubbele coincidentie; de orthoptische lijn is dus een figuur van den graad 3.

toppen heeft, zal ze met (T) 16 punten gemeen hebben; de bedoelde kromme is dus van den 8^en^ graad. Zij heeft blijkbaar dubbelpunten in de dubbelpunten D der lijnenparen. *De toppen der kegelsneden liggen dus op een* $(T)^8$ *met vier drievoudige punten en drie dubbelpunten.*

2. Elke β^2 bezit twee stelsels *dubbelrakende cirkels*, $\gamma_{2,2}$. Bij de parabolen bestaat één stelsel uit de lijnenparen gevormd door een raaklijn en de rechte l_∞.

Daar elk punt P drie assen draagt, is P het centrum van drie cirkels $\gamma_{2,2}$. Een rechte loodrecht op het vlak τ van (β^2) bevat dus zes polen van cirkels $\gamma_{2,2}$, m.a.w. het stelsel $[\gamma_{2,2}]$ is de cyclographische afbeelding van een oppervlak van den zesden graad, ω^6. De doorsnede van ω^6 met τ is blijkbaar de meetkundige plaats der brandpunten (*focaalkromme van den bundel*); deze is derhalve een bicirculaire kromme van den zesden graad welke de dubbelpunten der drie lijnenparen tot dubbelpunten heeft.

De raaklijnen p der beide parabolen zijn de beelden der in het oneindige gelegen punten van de omwentelingskegels ω^2, waarvan de ribben het vlak τ onder hoeken van 45° snijden. Daar men in elke richting twee raaklijnen p kan trekken, is de oneindig verre kromme δ^2_∞ dier kegels dubbelkromme van ω^6.

De cirkels door twee punten P,Q zijn het beeld van een orthogonale hyperbool μ^2, gelegen in het middelloodvlak van PQ, met het midden van PQ tot centrum, terwijl haar asymptoten τ onder hoeken van 45° snijden.

Daar zij met δ^2_∞ vier punten gemeen heeft, snijdt zij ω^6 in acht eindige punten, die de polen van vier cirkels $\gamma_{2,2}$ door P,Q zullen zijn. *Door twee willekeurige punten gaan dus vier dubbelrakende cirkels.*

Ligt een dier punten in het oneindige, dan wordt elk der vier cirkels gevormd door l_∞ met een der raaklijnen, die uit het andere punt naar de beide parabolen gaan [1]).

3. De cirkels $\gamma_{2,2}$ door een punt P vormen het beeld van de doorsnede van ω^6 met den omwentelingskegel ω^2, die P tot top heeft, terwijl zijn ribben τ onder hoeken van 45° snijden. Deze heeft met ω^6, behalve de dubbelkromme δ^2_∞, nog een ϱ^8 gemeen, welke de polen van de door P getrokken cirkels $\gamma_{2,2}$ bevat. Hieruit volgt: *de meetkundige plaats van de middelpunten der dubbel rakende cirkels, die door een vast punt gaan, is een kromme van den vierden graad,* p^4.

1) Soortgelijke beschouwingen aangaande het stelsel der orthoptische cirkels van (β^2) vindt men in mijn mededeeling *„Over de orthoptische cirkels, welke bij lineaire stelsels van kegelsneden behooren"*. (Verslagen VII, 371).

De raaklijnen uit P naar de beide parabolen bepalen de oneindig verre punten dezer kromme. Zij wordt door de middelloodlijn van PQ in de centra der $\gamma_{2,2}$ gesneden, welke door P en Q gaan.

Beschouwen wij de overeenkomstige meetkundige plaats voor het geval, dat men P door een basispunt B vervangt. Elke straal n door B is normaal van één β^2, bevat dus de centra van twee $\gamma_{2,2}$, die deze β^2 in B aanraken; B kan niet centrum van zulk een cirkel wezen, dus is de bedoelde meetkundige plaats een kegelsnede. Dit was te verwachten, want de vier raaklijnen der parabolen, die de oneindig verre centra bepalen, vallen hier paarsgewijs samen. De middelpuntskromme p^4 zal de middelloodlijn van PB tot dubbelraaklijn hebben.

4. De cirkels, welke de assen van β^2 tot middellijnen hebben, behooren tot het stelsel $[\gamma_{2,2}]$. Deze *hoofdcirkels* worden op ω^6 vertegenwoordigd door een ruimtekromme ϱ^8, welke de centrale van (β^2) tot projectie heeft. Immers, elk punt der centrale is middelpunt van twee hoofdcirkels, zoodat elk vlak loodrecht op τ acht polen bevat. Door den omwentelingskegel ω^2 (§ 3) wordt ϱ^8 viermaal op δ^2_∞ gesneden; de overige snijpunten zijn polen van zes hoofdcirkels. *De hoofdcirkels vormen dus een stelsel met index zes.*

Daar een basispunt B top is van drie β^2, dus op drie hoofdcirkels ligt, zijn deze cirkels dubbel te tellen.

5. Wij zullen nu het stelsel beschouwen, dat door de *osculatiecirkels*, γ_3, der kegelsneden van den bundel wordt gevormd. Voor een punt R_∞ van l_∞ bestaat γ_3 uit l_∞ en de asymptoot, die de door R_∞ gelegde β^2 in dat punt aanraakt. Tot de osculatiecirkels der beide parabolen behooren de figuren, die uit l_∞ en een middellijn bestaan.

De asymptoten omhullen een kromme van de derde klasse ${}^3\beta$, welke l_∞ tot dubbelraaklijn heeft. De raaklijnen aan ${}^3\beta$ door een basispunt B zijn blijkbaar de rechten, die B met de andere drie basispunten verbinden.

De cirkels γ_3 door een punt P en een punt Q_∞ bestaan uit l_∞ gecombineerd met een asymptoot of een middellijn van een parabool; hun aantal bedraagt dus *vijf*.

Hieruit mag worden afgeleid, dat door elke twee punten P, Q vijf osculatiecirkels kunnen gelegd worden.

Vooreerst kan opgemerkt worden, dat *de meetkundige plaats der centra van de cirkels* γ_3 *door* P *een kromme* c^5 moet wezen, want vijf van die cirkels hebben hun centrum op l_∞.

Wordt het stelsel $[\gamma_3]$ als de cyclographische afbeelding van een oppervlak Ω beschouwd, dan is c^5 de orthogonale projectie van een op Ω gelegen kromme ϱ^{10}. Deze heeft met de door P en Q bepaalde orthogonale hyperbool μ^2 (§ 2) 20 punten gemeen. Daarvan liggen er 10 op de kromme δ^2_∞ (§ 2), welke de asymptoten afbeeldt; de overige 10 vormen 5 paren polen van cirkels door P en Q. *Dus gaan door twee gegeven punten vijf cirkels* γ_3.

De omwentelingskegel ω^2 (§ 3) met top P heeft met Ω gemeen de krommen δ^2_∞ en ϱ^{10}; dus is Ω een oppervlak van den zesden graad. Hieruit volgt, dat *elk punt van het vlak* τ *centrum is van drie osculatiecirkels.*

6. Zij S het snijpunt van een β^2 met den osculatiecirkel, die B tot raakpunt heeft, u een straal door B evenwijdig met een der assen van β^2. Om te onderzoeken hoe vaak een door B getrokken rechte k osculatiekoorde wordt, voegen wij het spiegelbeeld s van k ten opzichte van u toe aan de rechte t, welke β^2 in B aanraakt. Bij een rechte t behooren twee rechten u, maar slechts één rechte s; een straal s bepaalt met k twee rechten u, maar slechts één β^2, dus één straal t. De twee coincidenties $s \equiv t$ behooren bij twee kegelsneden, welke k tot osculatiekoorde BS hebben. Daar B top is van drie β^2, dus driemaal met S samenvalt, zal de meetkundige plaats van S een kromme σ^5 zijn, die een drievoudig punt in B en dubbelpunten in de overige basispunten heeft. Zij gaat tevens door de cirkelpunten I, J op l_∞, want op de door I gelegde β^2 behoort dat punt als punt S tot alle osculatiecirkels.

Wij kunnen nu gemakkelijk de vijf cirkels γ_3 aanwijzen, welke door twee basispunten B_1, B_2 gaan: twee osculeeren in B_1 en snijden in B_2, twee osculeeren in B_2 en snijden in B_1, de vijfde bestaat uit B_1B_2 en l_∞.

Dat *elke* rechte l osculatiekoorde is voor vijf cirkels γ_3 kan aldus aangetoond worden.

Trekt men in elk punt L van l de raaklijn t aan de β^2 door L, dan verkrijgt men een stralenstelsel met index 3; immers l wordt door twee β^2 aangeraakt, is dus dubbelraaklijn van de door t omhulde kromme. Door L trekken wij de rechten u en u' evenwijdig aan de assen van β^2 en de rechten v en v', die de hoeken tusschen l en t middendoor deelen. Wanneer het lijnenpaar v, v' samenvalt met u, u', dan is l osculatiekoorde van β^2.

Worden t, u, u', v, v', met behoud van hun richtingen, overgebracht naar een punt O van l, dan ontstaat in den stralenbundel (O) een verwantschap (4,6). Want een straal u bepaalt (§ 1) één β^2, dus

twee punten L en daardoor vier stralen v; een straal v bepaalt drie raaklijnen t, dus zes stralen u. De tien coïncidenties $u \equiv v$ vormen vijf orthogonale paren; er zijn dus *vijf kegelsneden, waarvoor l osculatiekoorde is.*

Als het raakpunt L van een γ_3 de rechte l beschrijft, zal het uiteinde S der osculatiekoorde dus een kromme van den dertienden graad doorloopen; immers op l liggen acht toppen van kegelsneden.

7. Op elke kegelsnede β^2 ontstaat een kubische involutie, wanneer men de drie punten R, waarvan de osculatiecirkels in een punt S van β^2 samenkomen, tot een groep vereenigt.

Is β^2 een hyperbool, dan heeft deze I_3 de raakpunten der asymptoten tot drievoudige elementen; deze twee vervangen de vier groepen met een dubbelelement, welke een I_3 in het algemeen bezit.

Voor de ellips worden deze drievoudige elementen imaginair; immers beschouwt men haar als orthogonale projectie van een cirkel, dan blijkt de I_3 de projectie te zijn van de I_3 gevormd door de hoekpunten der in dien cirkel beschreven regelmatige driehoeken.

Voor een parabool bestaat elke groep der I_3 uit een punt der parabool en het dubbel getelde oneindig verre punt dier kromme.

Beschouwen wij thans de *tripelinvolutie* T_3, in het puntenveld τ, gevormd door de involuties (R_1, R_2, R_3) behoorende bij de exemplaren van den bundel (β^2).

De krommen σ^5 behoorende bij twee basispunten B_1, B_2 (§ 6) hebben in die punten 12 doorsneden, in B_3, B_4 8; verder gaan zij door de cirkelpunten op l_∞ en door het oneindig verre punt van $B_3 B_4$. De beide punten S, welke zij nog gemeen hebben, zijn ieder het uiteinde van twee osculatiekoorden B_1S, B_2S. Elke twee basispunten behooren dus tot twee groepen van T_3.

Beschouwen wij nu de meetkundige plaats der punten R_2, R_3 behoorende bij $R_1 \equiv B_1$. Deze singuliere kromme, β_1, heeft dubbelpunten in B_2, B_3, B_4, maar gaat niet door B_1, omdat T_3 geen coïncidenties buiten l_∞ bezit. Daar een willekeurig exemplaar van (β^2) één paar R_2, R_3 bevat, dus met β_1 acht punten gemeen heeft, *behoort bij elk basispunt een rationale singuliere kromme van den vierden graad.* Ook de *parabolen* zijn *singuliere krommen* en als zoodanig toegevoegd aan haar oneindig verre punten.

Elke rechte $B_k B_l$ komt in de transformatie (R_1, R_2) met zichzelf overeen; immers elk van haar punten kan beschouwd worden als raakpunt van een γ_3, welke $B_m B_n$ op l_∞ snijdt.

Wanneer R_1 een β^2 beschrijft, dan wordt β^2 door R_2 (R_3) tweemaal doorloopen. Dus wordt β^2 door (R_1, R_2) omgezet in het samen-

stel van de vier singuliere krommen β_k^4 en de dubbel getelde kegelsnede β^2, dus in een figuur van den graad 20. Hieruit volgt, dat *de bedoelde transformatie een rechte omzet in een kromme van den tienden graad.*

Deze c^{10} heeft in elk basispunt een *viervoudig punt.*

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt namens Mej. ADA PRINS eene mededeeling aan: *„Over het optreden van kritische eindpunten in het systeem aethaan-naphtaline.*

(Mede aangeboden door den Heer VAN DER WAALS).

Daar sinds 1905 toen SMITS [1]) het systeem aether-anthrachinon uitvoerig onderzocht, geen ander binair stelsel gevonden is, waarbij op analoge wijze de kritische eindpunten zijn te verwezenlijken, was het mijne bedoeling een dergelijk geval op te sporen. Mocht ik er in slagen punten p en q te vinden, die betrekkelijk gemakkelijk te realiseeren waren, dan zou het bij geschikte keuze der componenten mogelijk zijn door combinatie der beide binaire stelsels een der typen van ternaire te verkrijgen, welke door SMITS [2]) theoretisch zijn ontwikkeld. Zooals uit het volgende zal blijken is het mij echter niet gelukt een systeem analoog aan het type aether-anthrachinon te vinden, zoodat van het onderzoek van een ternair stelsel moest worden afgezien.

Het lag voor de hand bij de te onderzoeken stelsels uit te gaan òf van aether òf van anthrachinon als eene component. Daar de componenten aan den eisch moeten voldoen, dat het smeltpunt van den minst vluchtigen boven de kritische temperatuur van den vluchtigsten gelegen is, terwijl de oplosbaarheid van eerstgenoemde stof zelfs bij de kritische temperatuur van den vluchtigsten gering moet zijn en bovendien geen ontleding mag optreden, is het aantal stoffen, dat voor een onderzoek in aanmerking komt, niet groot.

De oriënteerende proeven, waaruit bleek of er kritische eindpunten optraden, werden met de buisjesmethode uitgevoerd, waarbij bepaalde mengsels in dichtgesmolten buisjes in een luchtbad werden opgewarmd. Was een eerste kritisch eindpunt waargenomen, dan werd met de CAILLETET-methode druk en temperatuur van p bepaald en tevens naar het punt q gezocht.

---

1) Z. Phys. Chem. 51, pag. 193.

2) Verslag Kon. Ak. 29 Juni 1912, pag. 149.

De binaire stelsels, welke door mij werden bestudeerd, zijn de hieronder genoemde:

Aether-alizarine.

Uit een voorloopig onderzoek van Smits [1]) was reeds gebleken, dat de driephasenlijn de plooipuntslijn snijdt. Het smeltpunt van alizarine (290°) ligt nagenoeg even hoog als het smeltpunt van anthrachinon (284.6°) en veel hooger dan het kritische punt van aether (T_k 193.9°, P_k 36.1 atm.). Het eerste kritische eindpunt p werd door mij waargenomen bij 196.4° en 37.5 atm. De oplosbaarheid van alizarine in aether blijkt dus zoo gering te zijn, dat de kritische temperatuur van aether slechts 2.5° wordt verhoogd. Deze verhooging is aanmerkelijk geringer dan bij het stelsel aether-anthrachinon het geval is, waar p bij 203° en 43 atm. ligt.

Ter bepaling van q was een mengsel met grootere concentratie aan alizarine noodig. Deze meerdere hoeveelheid alizarine maakte echter de waarneming uiterst bezwaarlijk, daar zoowel de damp- als de vloeistofphase donker zwart-rood gekleurd werden, waardoor de meniscus niet meer was te onderscheiden. Hierdoor kon slechts bij benadering worden vastgesteld, dat q bij ongeveer 258° moest liggen en was het stelsel voor nauwkeurig onderzoek ontoegankelijk.

Aether-hexachloorbenzol.

Het smeltpunt van hexachloorbenzol ligt bij 224°, verschilt dus veel minder met de kritische temperatuur van aether. De oplosbaarheid bleek zoo groot te zijn, dat de driephasenlijn de plooipuntslijn niet ontmoet.

Aether-isophtaalzuur.

Isophtaalzuur met een hoog smeltpunt (330°) lost zoo weinig in aether op, dat de kritische lijn van aether uitgaande reeds bij 196.1° en 36.8 atm. gesneden wordt. Door de ontleding van het isophtaalzuur bij langdurig verhitten op hooge temperatuur is q niet te bepalen.

Hexaan-anthrachinon.

Dit stelsel levert geen kritische eindpunten.

Daar de combinatie van aether of anthrachinon met eene tweede stof onbevredigende resultaten opleverde, besloot ik tot het onderzoek

[1]) Z. Phys. Chem. 51, pag. 214.

van zulke stelsels over te gaan, waarbij een der componenten bij gewone temperatuur gasvormig is.

Uit een onderzoek van BÜCHNER[1]) was gebleken, dat CO_2 met verscheidene stoffen kritische eindpunten opleverde. Of die systemen echter tot het eenvoudige geval aether-anthrachinon behoorden dan wel tot het door hem gevonden type diphenylamin-koolzuur was niet nader onderzocht.

De door mij gekozen stelsels *naphtaline-koolzuur* en *diphenyl-koolzuur* gaven beide het eerste kritische eindpunt. Uit het feit, dat bij beide de driephasenlijn uitgaande van het tripelpunt der vaste stof steil naar boven bleek te loopen (zie fig. 1) kon de con-

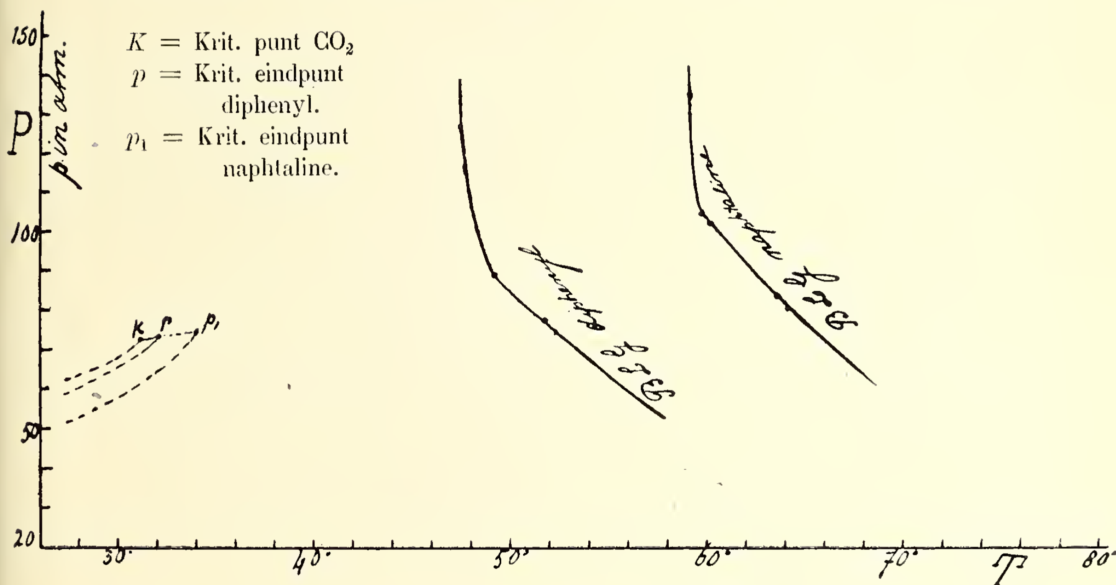


Fig. 1.

clusie getrokken worden, dat wij hier analoge systemen als het diphenylamin-koolzuur hadden. Het vermoeden rees, dat andere systemen met koolzuur eveneens die steil loopende driephasenlijn en daarmee in verband staande q bij hoogen druk, of geen q, zouden vertoonen. Daarom werd besloten stelsels met aethaan te beproeven.

Aethaan-naphtaline

Ook dit systeem vertoonde reeds bij voorloopige proeven bovengenoemde eigenschap. Toch werd tot een nader onderzoek besloten, omdat mij genoegzaam gebleken was, dat een tweede voorbeeld van het type aether-anthrachinon moeilijk was te vinden en bovendien,

[1]) Dissertatie, Amsterdam 1905.

omdat de verschijnselen er op wezen, dat bij dit systeem punten te realiseeren waren, die tot nu toe niet konden worden waargenomen.

Het type, waartoe dit stelsel behoort, is door BÜCHNER [1]) theoretisch ontwikkeld bij zijne beschouwing over systemen met beperkte mengbaarheid, waarin naast het evenwicht tusschen fluide phasen eene vaste phase optreedt. Het heeft met het stelsel aether-anthrachinon gemeen, dat het smeltpunt van den minst vluchtigen component B boven het kritisch punt van den vluchtigsten A ligt en de oplosbaarheid van vast B in vloeibaar A klein is. De driephasenlijn, waarop vast B coëxisteert met zijne oplossing in vloeibaar A en met eene dampphase, snijdt dan ook de kritische lijn uitgaande van het kritisch punt $L = G$ van den eersten component, waardoor het eerste kritische eindpunt p ontstaat. Daar nu echter de component B niet alleen in vasten toestand geringe oplosbaarheid in vloeibaar A vertoont, maar ook gesmolten B slechts beperkt met A mengbaar is, kan het tweede kritische eindpunt op andere wijze ontstaan dan bij het stelsel aether-anthrachinon. Van het tripelpunt van B uit gaat n.l. eene tweede driephasenlijn, waarop vast B coëxisteert met de oplossing van A in vloeibaar B en met eene dampphase. Daar nu het smeltpunt van B boven het kritische punt van A ligt zal de damp van deze driephasenlijn bij hoogen druk dichtheden bezitten, welke overeenkomen met een vloeistoftoestand, zoodat de lijn eene sterke stijging zal vertoonen. Waar nu deze lijn de kritische lijn $L_2 = G$ of $L_2 = L_1$ snijdt, vinden wij het tweede kritische eindpunt. Daar worden dus twee vloeistofphasen identiek

Fig. 2

in tegenwoordigheid van eene vaste phase. In figuur 2 vindt men de P-T projectie der ruimtefiguur voor dit geval.

[1]) Dissertatie, Amsterdam 1905.

Met het stelsel diphenylamin-koolzuur heeft BÜCHNER de eerste experimenteele bevestiging gevonden.

Het kritisch eindpunt q heeft hij echter niet kunnen bepalen, daar de kritische druk niet bereikbaar was, of niet bestond. Met het systeem aethaan-naphtaline kon ik behalve het punt p ook het punt q verwezenlijken.

Het aethaan werd bereid door electrolyseeren van natriumacetaat. Het anodegas werd door broomwater en sterke kaliloog gezuiverd, gedroogd over natronkalk en met behulp van vloeibare lucht in een ontvanger gecondenseerd. Hierna werd het door phosphoorpentoxyde nogmaals gedroogd en door fractioneeren met behulp van vloeibare lucht van de vluchtigste fractie gescheiden.

Het verdwijnen der ontladingen van een in het apparaat ingeschakelde GEISLER'sche buis werd als criterium van zuiverheid beschouwd.

Van dit zoo gezuiverde aethaan werd nog van drie fracties het kritisch punt bepaald. De volgende goed overeenstemmende waarden werden gevonden:

	T_k		P_k	
1e fractie	31.8°		48.23 atm.	
2e fractie	32.3°	gem. 32.32°	48.09 atm.	gem. 48.13 atm.
3e fractie	32.35°		48.18 atm.	

Bij de verdere onderzoekingen werd met de 2e en 3e fractie gewerkt.

De naphtaline werd door sublimatie gezuiverd. Het smeltpunt lag bij 80.8°.

De mengsels werden bereid met behulp van een toestel in fig. 3 voorgesteld.

A is het voorraadsvat met gezuiverd aethaan. B is gecalibreerd. In C kan aethaan door vloeibare lucht gecondenseerd worden, terwijl D met kokosnootkool gevuld is ter absorptie van de laatste sporen lucht na evacuatie van het toestel. De Cailletetbuis E werd met een caoutchouc slangetje onder kwikafsluiting met het overige deel van het apparaat verbonden.

Van te voren werd in den kop de afgewogen hoeveelheid naphtaline en de KUENEN'sche roerder gebracht, die door voorzichtig opwarmen in den kop werden vastgesmolten.

Nadat het geheele apparaat geëvacueerd was, onder afkoeling van de naphtaline met vloeibaar CO_2, kon door uitgekookt kwik in de peer *F* aethaan van bepaalde spanning, af te lezen op den mano-

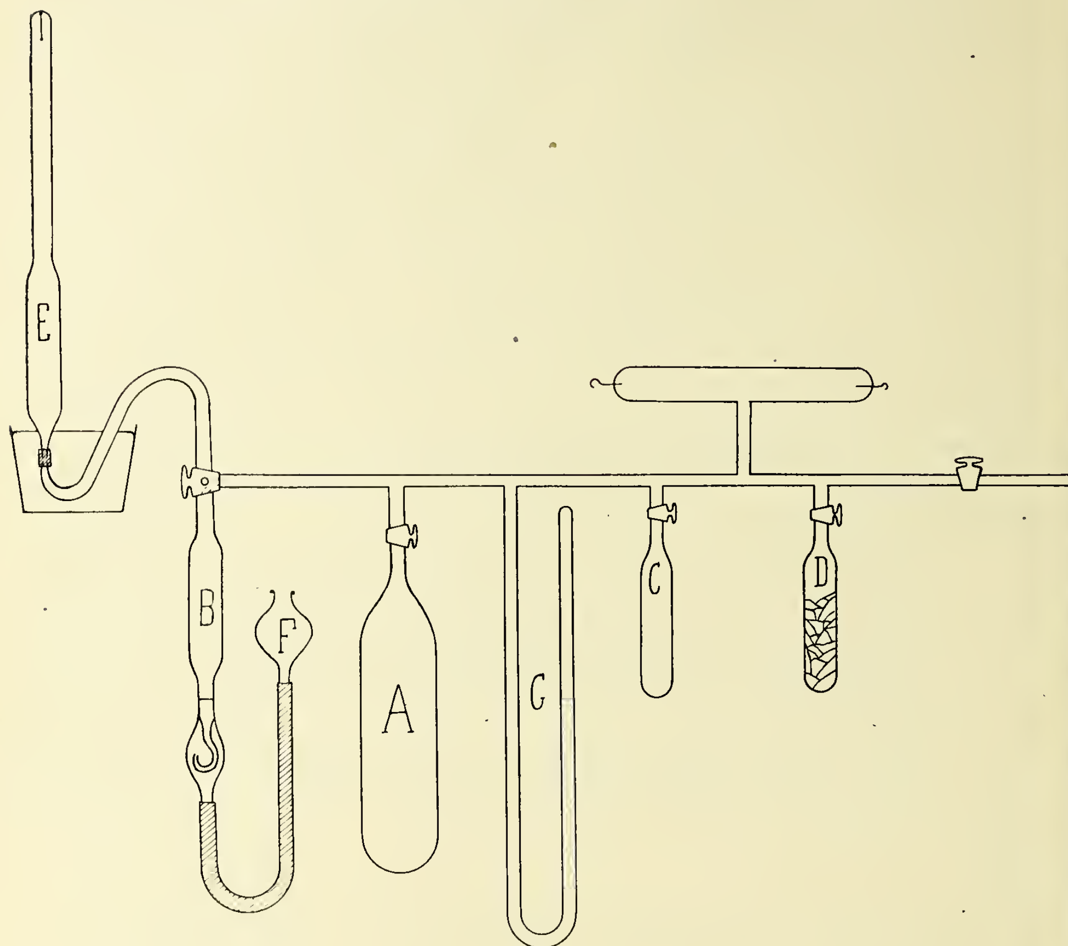


Fig. 3

meter *G* uit *B* in de Cailletet-buis overgebracht worden, zoodat het vereischte gewicht van het gas met de naphtaline werd gemengd.

Daarna werd de proefbuis in de met uitgekookt kwik gevulde persbus gebracht. De verwarming en drukregeling geschiedde op eene wijze zooals hier in het laboratorium reeds meer werd toegepast.[1])

In figuur 4 is de *PT*-projectie van de ruimtefiguur geteekend, terwijl tabel I verschillende bepalingen aangeeft.

De driephasenlijn *BSQ*, waarbij vast naphtaline coëxisteert met eene oplossing van aethaan in vloeibaar naphtaline en damp werd bepaald door bij een bepaalden druk de temperatuur op te voeren

[1]) Scheffer, Verslag Akad. 28 Sept. 1912.

TABEL I.

T	P atm.	
32.32	48.13	Kritisch punt aethaan.
37.40	51.73	Kritisch punt onverz. opl.
39.40	**52.89**	p
		Lijn BSQ
62.1	47.81	$S_B L_2 G$ of $S_B L_2 L_1$
58.4	59.28	" "
56.3	97.07	" "
55.7	85.96	" "
55.5	78.17	" "
55.1	70.43	" "
		Eindcondensatielijn EF. Mengsel 25 à 26 mol. % napht.
71.4	133.89	$L + G \rightarrow L$
69.3	132.11	"
67.4	130.45	"
65.4	128.68	"
63.5	127.07	"
62.1	125.79	"
59.9	123.76	"
55.7	120.56	" (metastabiel)
		Eindcondensatielijn GH. Mengsel 24.75 mol. % napht.
66.0	130.26	$L + G \rightarrow L$
62.2	127.57	"
61.05	126.59	"
59.9	125.75	"
57.5	124.06	"
56.5	123.06	" (metastabiel)
55.05	122.57	" "
52.4	122.27	" "
59.9	126.64	Punt max. druk mengsel ± 24 % napht.
55.5	123.81	Punt bovengrens PT-lus zelfde mengsel
57.4	**124.8**	q

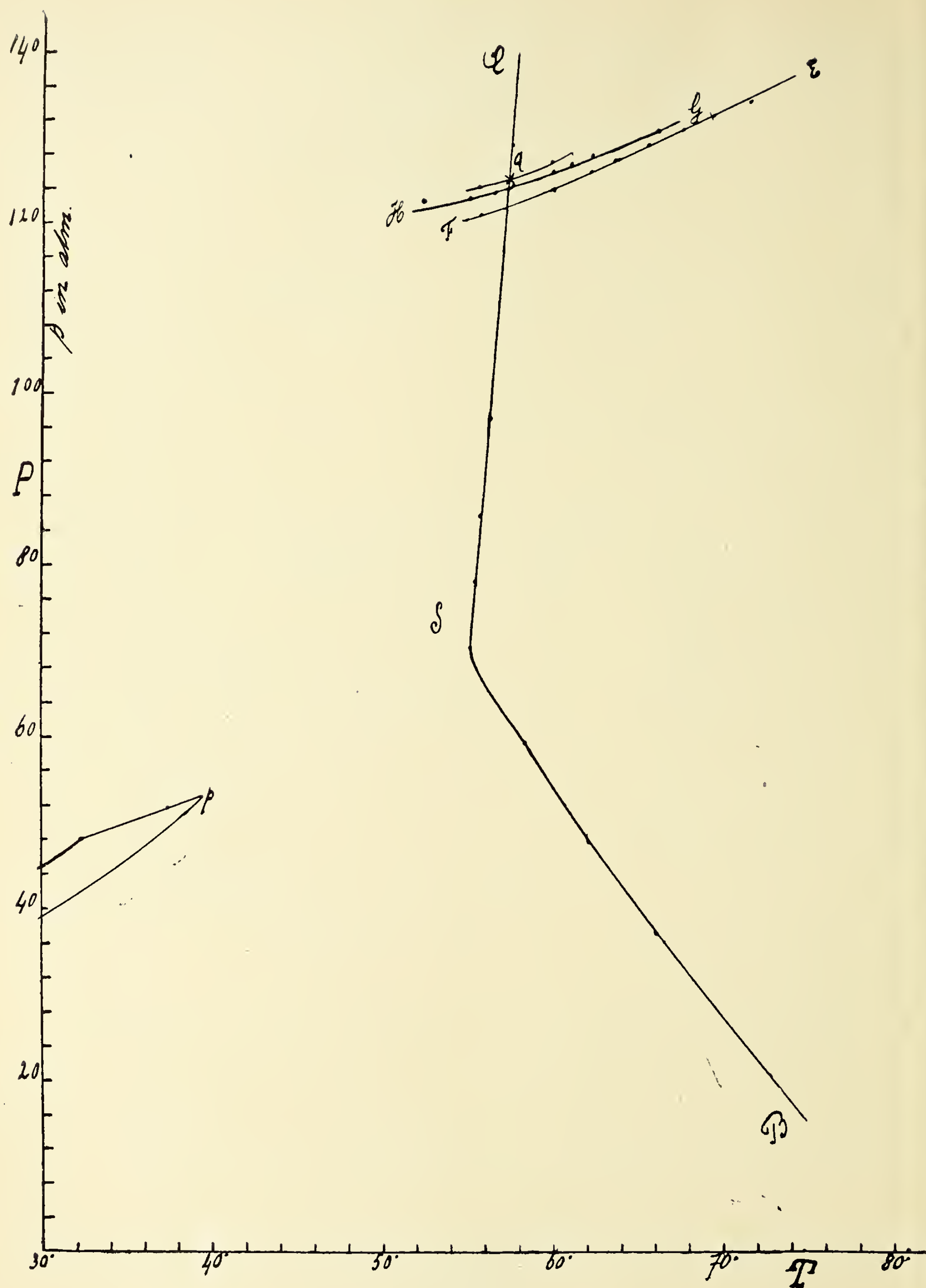


Fig. 4.

tot begin van smelten optrad. Daar de evenwichtsinstelling buitengewoon traag was, eischten de proeven veel tijd en was het optreden en vermeerderen der vloeistof moeilijk te zien.

Het tweede kritisch eindpunt q was niet direct experimenteel waar te nemen. Het punt der driephasenlijn te bepalen, waar twee phasen in tegenwoordigheid der derde identiek worden, was hier vrijwel onmogelijk, omdat bij een aanzienlijk druktraject langs de driephasenlijn de verandering van T zoo buitengewoon klein is en het optreden en verdwijnen der vaste stof sterk aan vertragingsverschijnselen onderhevig is.

Om nu het punt q toch zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen heb ik de beneden beschreven methode toegepast, die gegevens oplevert, welke weinig van de werkelijke kunnen afwijken. Ter toelichting dienen de volgende figuren.

Fig. 5 stelt de P-X-projectie der driephasenlijn voor. Beschouwen

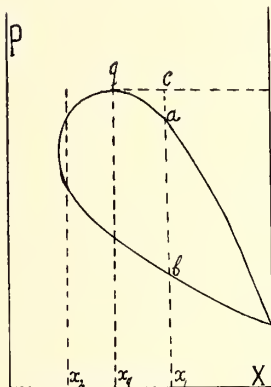


Fig. 5.

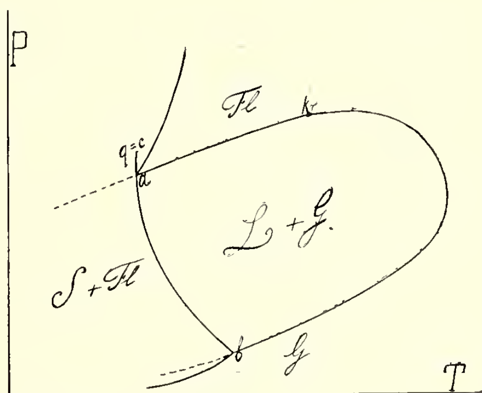


Fig. 6.

wij daarin een mengsel van de samenstelling x_1, dat dus meer naphtaline bevat dan voor de verwezenlijking van q noodig is, dan behoort bij dit mengsel een PT doorsnede als in fig. 6 geteekend is, waarin de punten a, b en $c (= q)$ met de gelijknamige in fig. 5 overeenstemmen. Deze doorsnede levert dus de driephasenlijn over het gebied van b tot $c (= q)$. Indien dus eene directe waarneming mogelijk was, zou met dit mengsel q te vinden zijn. Dit gelukte echter niet. Wel kon in deze doorsnede de lijn van de eindcondensaties bepaald worden, en het snijpunt a van deze lijn met de driephasenlijn (zie tabel 1 en fig. 4).

Dit punt a zal weinig van q verschillen, wanneer x_1 dicht bij x_q ligt. Of dit werkelijk het geval is kunnen wij beoordeelen naar den afstand van $kr (L = G)$ van a, want in de PT-doorsnede voor x_q

vallen kr en a met q samen (zie fig. 7). Hoe kleiner dus de afstand hoe dichter zijn wij bij q. Het is echter mogelijk, dat op de kritische

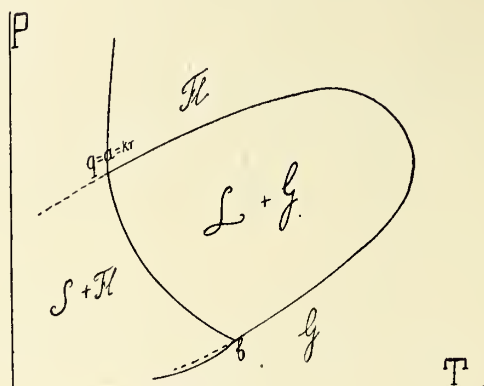


Fig. 7.

lijn de samenstelling slechts weinig verandert met temperatuurvariaties, zoodat van een mengsel met een samenstelling weinig verschillend van x_q toch kr ver van a gevonden wordt.

Dit bleek bij dit systeem inderdaad het geval te zijn, hetgeen door het onderzoek van een tweede mengsel duidelijk werd. Ware de concentratie van dit mengsel juist die van q geweest, dan zou de PT-projectie van fig. 7 gevonden zijn. Het punt q ligt hier juist op de lijn van de eindcondensaties. Door de bovengrens van de L—G-lus te bepalen, waar dus de meniscus beneden verdwijnt, en graphisch het snijpunt met de driephasenlijn te zoeken, zou q gevonden worden.

Voor een mengsel x_2, welke concentratie kleiner is dan x_q geeft fig. 8

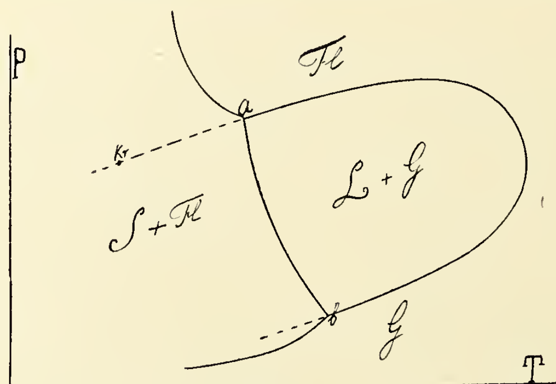


Fig. 8.

de P-T projectie. Het punt kr is in het metastabiele gebied gekomen, zoodat de bovengrens van het LG-gebied ook hier door verdwijnen

van den meniscus *beneden* in de buis wordt aangegeven. Het punt *kr* is hier alleen te realiseeren bij uitblijven van vaste stof.

Het stabiele deel van de *LG* lus moet overal retrograde verschijnselen leveren. Indien nu de kritische lijn bij temperatuurstijging weinig van samenstelling verandert, dan zal ook in fig. 8 het punt *kr* zich snel van *a* naar lagere temperatuur begeven, indien x_2 weinig van x_q afwijkt. Met een mengsel $x_2 < x_q$ is het punt *q* natuurlijk nooit te realiseeren, wel zal ook hier *a* weinig van *q* afwijken als x_2 weinig van x_q verschilt.

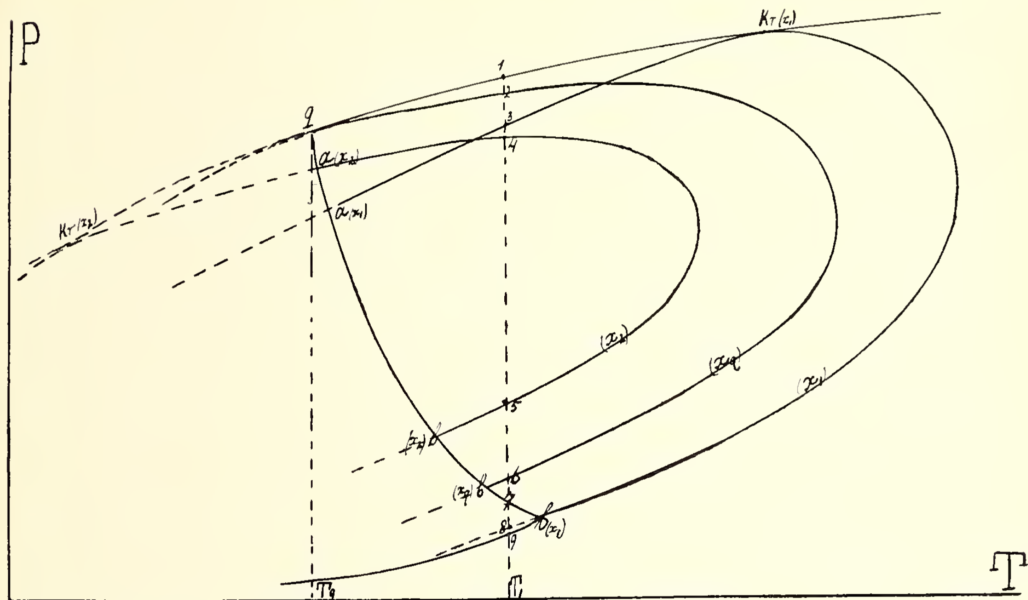


Fig. 9.

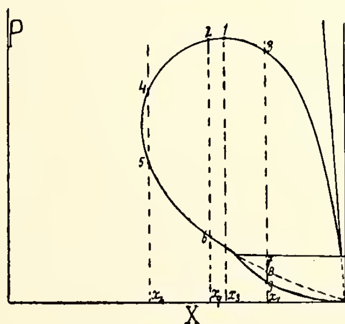


Fig. 10.

De vereeniging van fig. 6, 7 en 8 geeft fig. 9. Construeeren wij voor T_1 een *P-X* doorsnede, dan vinden wij fig. 10, waarin de punten overeenkomende met die in fig. 9 door dezelfde getallen zijn aangegeven. Het punt van maximumdruk 1 ligt op de kritische lijn.

De samenstelling van 1 zal weinig van x_q afwijken wanneer T_1 weinig hooger ligt dan T_q, en dit is des te nauwkeuriger het geval als de samenstelling van de kritische lijn weinig verandert bij variatie van temperatuur. Om de samenstelling van 1 experimenteel te zoeken moet men uitgaan van een mengsel x_1, dat dus meer vaste stof bevat dan voor *q* noodig is.

Met dit mengsel wordt bij T_1 het eindcondensatie punt 3 bepaald Daarna wordt na afkoeling iets van de vaste stof onder den kwikspiegel gebracht, waardoor de samenstelling van het mengsel iets gewijzigd is en wel in figuur 10 naar links verschoven. Met de aldus verkregen samenstelling, b.v. x_2 kan weer bij T_1, de bovengrens van de LG lus bepaald worden. Zondert men achtereenvolgens verschillende hoeveelheden vaste stof af, dan kunnen punten van de lijn 3, 1, 2 en 4 in de PX doorsnede gevonden worden. Het is duidelijk, dat de maximumdruk, punt 1, bij het mengsel x_3 behoort. Is dus de maximumdruk gerealiseerd, dan hebben wij het mengsel x_3 dat weinig van x_q afwijkt, tenminste indien T_1, weinig van T_q verschilt. Indien dus vervolgens met dit mengsel de bovengrens van de PT-lus wordt bepaald, dan zal bij benadering de snijding van deze lijn met de driephasenlijn graphisch het punt q leveren.

Het eerste mengsel, 't welk door mij onderzocht werd, komt overeen met x_1 in fig. 5. Bij bepaling der bovengrens van de PT-lus verdween de meniscus steeds boven in de buis, zoodat kr bij een nog hoogere temp. dan 71.4° liggen moet. (Zie fig. 6, fig. 2 lijn EF en tabel I). De samenstelling van het mengsel lag tusschen 25 en 26 mol. °/₀ naphtaline in.

Daar het niet gelukte met dit mengsel q direct experimenteel te vinden, al kon ik nu en dan vast naast fluide waarnemen, besloot ik volgens boven geschetste methode te werk te gaan.

Het tweede mengsel bevatte 24.75 mol. °/₀ naphtaline, kon dus in samenstelling links of rechts van q liggen, of juist toevallig de samenstellig x_q bezitten.

Bij bepaling der PT-lus verdween de meniscus ook hier steeds boven in de buis, hetgeen er op wees, dat het mengsel nog eene samenstelling had aan x grooter dan x_q (verg. tabel 1 en fig. 2 lijn GH). Van het metastabiele deel der lijn konden drie punten gevonden worden. De druk van het punt liggende bij 52.4° en 122.27 atm. is hoog, hetgeen verklaarbaar is door aan te nemen, dat misschien een weinig vaste stof onder 't kwik gekomen was.

Met dit mengsel werd vervolgens de samenstelling van punt 1 uit figuur 10 experimenteel gezocht. Uit de snijding der beide eindcondensatie-lijnen met de driephasenlijn mocht ik de conclusie trekken, dat q ongeveer bij 57° moest liggen. Bij mijne waarneming heb ik voor T_1, (zie fig. 9) gekozen 59.9° dus 2.9° hooger dan de aangenomen T_q. De bovengenoemde wijze van werken leverde voor 59.9° een drukmaximum van 126.64 atm.

Met dit mengsel, dat dus kr heeft bij 59.9° en 126.64 atm. werd vervolgens een ander punt der PT lus bepaald bij eene tempera-

tuur lager dan *kr.* De meniscus verdween beneden 't midden bij 55.5° en 123.81 atm. (metastabiel punt). Het snijpunt der lijn, die deze twee punten vereenigt, met de driephasenlijn geeft ons dus eene waarde voor q, die vrij dicht bij de ware ligt. Hieruit blijkt, dat het tweede kritisch eindpunt bij 57.4° en 124.8 atm. ligt en dat de samenstelling tusschen 20 en 25 mol. °/₀ naphtaline bedraagt.

Ten slotte wil ik Dr. F. E. C. Scheffer gaarne dank zeggen voor zijne hulp en raadgevingen.

Amsterdam, 26 Januari 1915. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.*

Natuurkunde. — De Heer Kuenen doet een mededeeling: *„Over den diffusiecoëfficient van gassen en den wrijvingscoëfficiënt van gasmengsels."* (Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. Suppl. N°. 38).

In een tweetal vorige mededeelingen [1]) over hetzelfde onderwerp werd aangetoond, aan welke oorzaak het verschil tusschen de uitkomsten der twee gangbare theorieën der diffusie moet worden toegeschreven. Terwijl de theorie van Maxwell (Stefan, Langevin, Chapman [2])) tot de uitkomst voert, dat de diffusiecoëfficient onafhankelijk is van de mengverhouding der twee gassen, levert de theorie van O. E. Meyer, die van de gemiddelde weglengte gebruik maakt, een diffusiecoefficient, die met de mengverhouding verandert. Voor twee gassen, wier moleculen de massa's m_1 en m_2 hebben, beweegt de diffusiecoëfficient zich tusschen twee grenswaarden, welke zich verhouden als $m_1 : m_2$. De diffusiecoëfficient van koolzuur ($M_1 = 44$) met een spoor waterstof ($M_2 = 2$) zou 22 maal grooter zijn dan die van waterstof met een spoor koolzuur; tusschen die grenzen zou D regelmatig met de samenstelling afnemen.

De oorzaak van dit verschil in uitkomst is daarin gelegen, dat in de theorie van O. E. Meyer geen rekening wordt gehouden met de door Jeans[3]) in de gastheorie ingevoerde p e r s i s t e n t i e der moleculaire beweging. Deze bestaat daarin, dat een molecuul, wanneer het met een ander botst, gemiddeld genomen een snelheid in de richting van zijn beweging vóór de botsing overhoudt, en dat dus niet, zooals

[1]) J. P. Kuenen. Kon. Ak. 21. p. 1088. 1913. 22. p. 1158. 1914. Comm. Leiden, Suppl. 28, 36.

[2]) S. Chapman, Phil. Trans. 211 A p. 433. 1912; naar deze verhandeling, welke in de vorige mededeelingen niet werd genoemd, zij hier in het bijzonder verwezen.

[3]) J. H. Jeans Dyn. Theory of gases. 1904. p. 236. verv.

vóór JEANS algemeen werd aangenomen, na een stoot alle bewegingsrichtingen even waarschijnlijk zijn. De wijze, waarop JEANS de formule van O. E. MEYER voor de persistentie corrigeert, is echter onjuist en levert ook geen betere uitkomst op, omdat hij voor de correctie de waarde der persistentie aanneemt, zooals die voor een enkel gas door hem werd afgeleid, terwijl de persistentie voor een mengsel had moeten worden ingevoerd. In de bovengenoemde verhandelingen werd aangetoond, hoe door het laatste te doen de formule zoodanig gewijzigd wordt, dat de felle tegenspraak met de uitkomst der andere theorie wegvalt.

Qualitatief komt de zaak hierop neer. Denken we ons koolzuur met een spoor waterstof; volgens de theorie wordt de D daarin door de bewegelijkheid en de weglengte der waterstofmoleculen bepaald, welke beide relatief groot zijn, n.l. de eerste omgekeerd evenredig met $\sqrt{m_2}$ en de tweede evenredig met $\sqrt{m_1}$, zoodat D evenredig is met $\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$. Evenzoo is D voor een spoor koolzuur te midden van waterstof evenredig met $\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$, zoodat de verhouding van beide wordt als $m_1 : m_2 = 44 : 2$. Bij het in rekening brengen van de persistentie wordt dit anders: deze is n.l. kleiner voor de lichte waterstofmoleculen dan voor de zware koolzuurmoleculen; het gevolg daarvan is, dat de diffusiecoëfficient in het eerste geval door de correctie veel minder vergroot wordt dan in het tweede. Met de toen gegeven uitdrukking voor de persistentie had zelfs een volkomen compensatie plaats, zoodat D voor $n_1 = 0$ gelijk werd aan die voor $n_2 = 0$, terwijl voor tusschenliggende gehalten D andere waarden verkreeg.

Nu is onlangs door Mejuffrouw A. SNETHLAGE, doctoranda in de Wis- en Natuurkunde te Amsterdam, die zich met toepassingen der persistentie-theorie bezighoudt, mijn aandacht er op gevestigd, dat de door mij medegedeelde uitdrukking voor de persistentie niet juist kan zijn. Immers, hoewel deze voor het geval, dat de massa's m_1 en m_2 der moleculen gelijk aan elkaar zijn, in de door JEANS gevonden uitdrukking overgaat, geeft zij, zoo m_2 oneindig groot is, een negatieve waarde, terwijl een eenvoudige berekening leert, dat de waarde in dit geval 0 moet zijn.

Het bleek dan ook bij het herhalen der berekening, dat daarin de vorige maal een fout was ingeslopen, die wel eerder zou zijn opgemerkt, indien de overeenstemming met de waarde van JEANS voor $m_1 = m_2$ niet, ten onrechte, als een bewijs van haar juistheid was aangemerkt. De nieuwe berekening leverde de volgende uitdruk-

king voor de gemiddelde persistentie van een molecuul m_1 bij botsingen met een molecuul m_2:

$$\vartheta_1 = \frac{m_1}{2(m_1+m_2)} + \frac{1}{4}\frac{m_1^2}{m_2^{1/2}(m_1+m_2)^{3/2}} \log \frac{\sqrt{(m_1+m_2)}+\sqrt{m_2}}{\sqrt{(m_1+m_2)}-\sqrt{m_2}},$$

welke overeenstemt met de door Mejuffrouw SNETHLAGE gevondene. De rekenwijze zij hier in het kort medegedeeld: voor een gemakkelijke vergelijking met JEANS houd ik mij hier aan diens schrijfwijze en zooveel mogelijk aan zijn wijze van berekenen.

Wij denken ons twee moleculen met bepaalde snelheden a en b, die op alle mogelijke wijzen met elkander botsen, en berekenen de gemiddelde snelheid in de oorspronkelijke bewegingsrichting na de botsing voor het molecuul a. Door MAXWELL is bewezen, dat deze snelheid gelijk is aan die van het gemeenschappelijk zwaartepunt op dezelfde richting geprojecteerd. Is de hoek tusschen a en b gelijk aan ϑ, zoo wordt deze projectie $p = \frac{am_1 + bm_2 \cos\vartheta}{m_1+m_2}$.

Van deze projectie moet nu de gemiddelde waarde gevonden worden voor alle hoeken ϑ, in aanmerking nemende, dat de kans op een botsing voor iedere richting evenredig is met de relatieve snelheid r en met $\frac{1}{2}\sin\vartheta\, d\vartheta$. Dit gemiddelde is blijkbaar gelijk aan

$$\frac{\int_0^\pi p\, r \sin\vartheta\, d\vartheta}{\int_0^\pi r \sin\vartheta\, d\vartheta}.$$

Daar $r^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos\vartheta$ is, wordt $rdr = ab \sin\vartheta d\vartheta$. Na substitutie van $\sin\vartheta d\vartheta$ en van p en integratie wordt gevonden

$$\frac{(2m_1+m_2)a^2+m_2b^2}{2(m_1+m_2)a} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{3}{10a}\frac{5a^4+10a^2b^2+b^4}{3a^2+b^2} \quad \text{voor } a > b$$

en

$$\frac{(2m_1+m_2)a^2+m_2b^2}{2(m_1+m_2)a} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{3}{10a}\frac{a^4+10a^2b^2+5b^4}{a^2+3b^2} \quad \text{voor } a < b,$$

welke uitdrukkingen in de plaats komen van die van JEANS (l. c. p. 239). Met JEANS kunnen we hierin $a = \varkappa b$ stellen.

De kans per seconde, dat een molecuul met snelheid a met een molecuul met snelheid b bij een relatieve snelheid r botst, is

$$2\, n_2\, \sigma \sqrt{\pi h^3 m_2^3}\, e^{-hm_2b^2} \frac{b}{a}\, db\, r^2\, dr,$$

waar n_2 het aantal moleculen m_2 per volume-eenheid is, en daar het aantal moleculen per volume-eenheid met snelheid a gelijk is

aan

$$4 n_1 \sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi}}\, e^{-h m_1 a^2}\, a^2\, da$$

(n_1 = geheel aantal moleculen m_1 per volume-eenheid), zoo wordt het geheele aantal botsingen van de genoemde soort:

$$8\, n_1\, n_2\, \sigma^2\, h^3 \sqrt{m_1^3\, m_2^3}\, e^{-h(m_1 a^2 + m_2 b^2)}\, ab\, da\, db\, r^2\, dr.$$

Naar r geintegreerd voor $a > b$, waarbij de grenzen van r zijn $a + b$ en $a - b$, wordt dit

$$\frac{16}{3}\, n_1\, n_2\, \sigma^2\, h^3 \sqrt{m_1^3 m_2^3}\, e^{-h(m_1 a^2 + m_2 b^2)}\, ab^2\, (3a^2 + b^2)\, da\, db$$

en evenzoo voor $a < b$

$$\frac{16}{3}\, n_1\, n_2\, \sigma^2\, h^3 \sqrt{m_1^3\, m_2^3}\, e^{-h(m_1 a^2 + m_2 b^2)}\, a^2 b\, (a^2 + 3b^2)\, da\, db.$$

Ook in deze beide uitdrukkingen worde $a = \varkappa b$ gesubstitueerd.

Om nu de gemiddelde persistentie te berekenen moeten afzonderlijk voor $a > b$ en voor $a < b$ de bovenstaande aantallen botsingen ieder met de overeenkomstige gemiddelde persistentie vermenigvuldigd worden, dan geïntegreerd naar b tusschen 0 en ∞ en eindelijk naar $\varkappa$, in het eerste geval tusschen 1 en ∞ en in het tweede tusschen 0 en 1, terwijl ten slotte door het geheele aantal botsingen

$$2\, n_1 n_2\, \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi\,(m_1 + m_2)}{h m_1 m_2}}$$

gedeeld moet worden. De uitkomst dezer langdradige berekening, die we niet verder zullen mededeelen, is boven reeds aangegeven. Een overeenkomstige uitdrukking wordt voor de moleculen m_2 gevonden n.l.

$$\vartheta_2 = \frac{m_2}{2\,(m_1 + m_2)} + \frac{1}{4}\, \frac{m_2^2}{m_1^{1/2}\,(m_1 + m_2)^{3/2}}\, \log \frac{\sqrt{(m_1 + m_2)} + \sqrt{m_1}}{\sqrt{(m_1 + m_2)} - \sqrt{m_1}}$$

De vroeger gegeven formules voor den diffusiecoëfficient worden nu eenigszins gewijzigd. Qualitatief blijft alles onveranderd, maar de bovengenoemde compensatie aan de beide grenzen is niet zoo volkomen als voorheen.

Voor D blijft de vroegere uitdrukking gelden:

$$D = \frac{1}{3n}\,(n_2\, u_1\, l_1\, f_1 + n_1\, u_2\, l_2\, f_2),$$

waar l_1 en l_2 dezelfde beteekenis behouden, dus:

$$l_1 = 1 : \left\{ \sqrt{2} n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) + n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \right\}$$

en

$$l_2 = 1 : \left\{ \sqrt{2} n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) + n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \right\},$$

maar

$$f_1 = 1 : \left\{ 1 - \sqrt{2} n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) l_1 \times 0.406 - n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_1 \vartheta_1 \right\}$$

en

$$f_2 = 1 : \left\{ 1 - \sqrt{2} n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) l_2 \times 0.406 - n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_2 \vartheta_2 \right\},$$

Voor $n_1 = 0$ en $n_2 = 0$ volgt hieruit

$$D(n_1 = 0) = \frac{2}{3 n \pi \sigma^2} \sqrt{\frac{m_2}{\pi h m_1 (m_1 + m_2)}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \frac{1}{1 - \vartheta_1}$$

en

$$D(n_2 = 0) = \frac{2}{3 n \pi \sigma^2} \sqrt{\frac{m_1}{\pi h m_2 (m_1 + m_2)}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \frac{1}{1 - \vartheta_2},$$

waarvan de verhouding is:

$$\frac{D(n_1 = 0)}{D(n_2 = 0)} = \frac{m_2}{m_1} \frac{1 - \vartheta_2}{1 - \vartheta_1}.$$

Berekening geeft voor de persistentie van koolzuur tegenover waterstof 0.942, voor die van waterstof tegenover koolzuur 0.239, zoodat de bovengenoemde verhouding voor deze gassen 0.77 wordt. Deze ligt dus ook volgens de verbeterde theorie veel dichter bij de eenheid dan volgens de oorspronkelijke theorie van O. E. Meyer, welke in dit geval $\frac{2}{44} = 0.045$ geeft. Daar een volledige overeenstemming met de theorie van Maxwell toch niet bestaat, is het overblijvende onderscheid tusschen de beide grenswaarden van geen bijzondere beteekenis en heeft het ook geen nut verdere getalwaarden mede te deelen. Bij paren van gassen, die minder in moleculairgewicht verschillen, is het onderscheid tusschen de grenswaarden nog kleiner.

De formule voor de viscositeit van een gasmengsel moet een overeenkomstige wijziging ondergaan. Evenals voorheen geldt de betrekking

$$\eta = 0.35 \frac{n_1}{n} d_1 u_1 l_1 f_1' + 0.35 \frac{n_2}{n} d_2 u_2 l_2 f_2',$$

waar nu f'_1 en f'_2 de waarden hebben:

$$f'_1 = 1 : \left\{ 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\, n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) l_1 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_1 \vartheta_1 \right\}$$

$$f'_2 = 1 : \left\{ 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\, n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) l_2 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \times n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_2 \vartheta_2 \right\}.$$

De getalwaarden, die voor de mengsels van koolzuur en waterstof, resp. argon en helium gevonden worden, zijn iets kleiner dan in de vorige mededeeling, maar de maxima, die door de theorie verklaard moesten worden, blijven bestaan. Voor het eerste paar is nu bij $n_1 = n_2 = \frac{1}{2} n$ $\eta = 0.0001470$ (waargenomen: 144), voor het andere paar bij $n_1 = n_2 = \frac{1}{2} n$ $\eta = 0.0002306$ en bij $n_1 = \frac{3}{5} n, n_2 = = \frac{2}{5} n$ $\eta = 0.0002281$, welke nog iets dichter bij het waargenomen maximum 0.0002207 liggen dan volgens de vroegere berekening.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER biedt eene mededeeling aan: *„Over den vorm van de planeet Jupiter."*

De potentiaal van een lichaam, dat symmetrisch is ten opzichte van een as, is [1])

$$V = m \left[\frac{1}{r} + \sum_{1}^{\infty} \frac{B_i}{r^{i+1}} P_i (\sin \delta) \right],$$

waar

$$B_i = \frac{1}{m} \int \varrho^i P_i \left(\frac{\zeta}{\varrho} \right) dm.$$

In deze formules is de symmetrie-as tot ζ-as gekozen. De coördinaten van het massa-element dm zijn ξ, η, ζ; $\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, en de integralen moeten uitgestrekt worden over het geheele lichaam. Verder is δ de planetocentrische breedte en P_i is de bolfunctie van de orde i. Als het zwaartepunt tot oorsprong van coördinaten wordt gekozen, is

$$B_1 = 0.$$

Als het ξ, η-vlak symmetrie-vlak is, is bovendien

$$B_3 = 0, \quad B_5 = 0, \ldots \quad \text{etc.}$$

Aan de theorie der vier groote satellieten ontleen ik:

$$\frac{B_2}{b^2} = -0.01462.$$

---

1) Zie TISSERAND, Méc. cél. II blz. 319—322.

Uit de perojovium-beweging van de vijfde satelliet volgt dan:

$$\frac{B_4}{b^4} = + 0.00058.$$

Extrapoleerend uit deze beide kan men stellen:

$$\frac{B_6}{b^6} = - 0.00002.$$

De invloed van B_6 kan dus zelfs aan de oppervlakte van de planeet niet meer bedragen dan enkele eenheden der 5[de] decimaal. Daar toch de onzekerheid van B_2 en B_4 reeds meer bedraagt, is er geen aanleiding den term met B_6 nog mede te nemen.

Als nu de planeet wentelt om de ζ-as met de rotatie-snelheid ω, dan is aan het oppervlak

$$V_0 = fm\left[\frac{1}{r} + \frac{B_2}{r^3} P_2 (sin\, \delta) + \frac{B_4}{r^5} P_4 (sin\, \delta)\right] + \tfrac{1}{2}\, \omega^2 r^2 \cos^2 \delta = const.$$

Als men stelt

$$\varrho = \frac{\omega^2 b^3}{fm},$$

waarin b de straal van den aequator is, en

$$\frac{fm}{V_0} = a,$$

dan heeft men

$$\frac{r}{a} = 1 + \frac{B_2}{r^2} P_2(sin\, \delta) + \frac{B_4}{r^4} P_4(sin\, \delta) + \tfrac{1}{2}\varrho \frac{r^3}{b^3} \cos^2 \delta \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De omwentelingssnelheid is niet voor het geheele oppervlak constant. Aan den aequator is zij het grootst. De omwentelingsduur bedraagt daar ongeveer

$$T_0 = 9^h 50^m.5.$$

Op hoogere breedte is de omwentelingstijd langer, en wel op het noordelijk halfrond ongeveer

$$T_1 = 9^h 55^m.6$$

en op het zuidelijk halfrond

$$T_1' = 9^h 55^m.2.$$

Op het noordelijk halfrond schijnt T_1 eenigszins *toe* te nemen van den aequator naar de pool, terwijl op het zuidelijk halfrond er een geringe *afname* schijnt te zijn [1]). Echter zijn deze uitkomsten nog vrij onzeker, en is het beter een gemiddelde waarde aan te nemen. Men heeft

[1]) STANLEY WILLIAMS, Observatory 1913, blz. 465.

Voor $T_0 = 9^h50^m.5$ $\varrho_0 = 0.09047$

en voor $T_1 = 9\ 55\ .5$ $\varrho_1 = 0.08971$

Schrijft men nu de vergelijking (1) op voor den aequator $[r=b]$ en voor de pool $[r=b(1-\varepsilon_1)]$, en gebruikt men in beide dezelfde waarde van ϱ, nl. ϱ_1, dan vindt men ter bepaling van ε_1 de conditie

$$\frac{\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1} - \tfrac{1}{2}\varrho_1 = -\tfrac{1}{2}\frac{B_2}{b^2}[1+2\lambda^3] + \tfrac{3}{8}\frac{B_4}{b^4}[1-\tfrac{8}{3}\lambda^5],$$

waar gesteld is

$$\lambda = \frac{1}{1-\varepsilon_1}.$$

Ik vind zoo

$$\varepsilon_1 = 0.06494 = {}^1/_{15\cdot 40}$$

Uit de waarnemingen der eclipsen uitgevoerd op de sterrenwacht van Harvard-college had ik vroeger gevonden [1]:

Uit satelliet	I	$\varepsilon = 0.0604 \pm$	.0030
,, ,,	II	$.0764 \pm$	15
,, ,,	III	$.0544 \pm$	30
,, ,,	IV	$.0649 \pm$	10

Zooals bekend is loopen ook de uit micrometrische metingen der beide diameters door verschillende waarnemers afgeleide waarden zeer uiteen. Zij varieeren ongeveer tusschen dezelfde grenzen 0.055 en 0.075. Waarschijnlijk kan geen der uit directe waarnemingen afgeleide waarden in nauwkeurigheid wedijveren met het hier uit de verg. (1) gevonden resultaat.

Met deze waarde van ε_1 heb ik nu den voerstraal r berekend van de ellipsoïde, en deze vergeleken met de uit de verg. (1) bepaalde waarde. In deze vergelijking is voor de lage breedtes de waarde ϱ_0 en voor de andere de waarde ϱ_1 van ϱ gebruikt. De volgende tabel geeft de waarden van $\frac{r}{b} - 1$.

De afwijking van de ellipsoïde bestaat dus uit een verhooging langs den aequator, voortgebracht door de grootere rotatiesnelheid, en een inzinking op middelbare breedtes [2]. De overgang heeft

[1]) Monthly Notices LXXI. blz. 96.

[2]) Als grootheden van de orde van ε^3 verwaarloosd worden, is de afwijking van de ellipsoïde, zooals bekend is, gemakkelijk te brengen in den vorm

$$-\varkappa \sin^2 2\delta,$$

waar

$$\varkappa = \frac{5}{8}\varepsilon\varrho - \frac{7}{8}\varepsilon^2 + \frac{35}{32}\frac{B_4}{b^4} = 0.00058.$$

De werkelijke depressie is slechts ongeveer $^4/_5$ hiervan.

Voor de aarde is $\varkappa$ van de orde van 0.0000005 = 3 Meter.

δ	Ellipsoïde	Niveauvlak		Verschil		Versch. in km.
		ϱ_0	ϱ_1	ϱ_0	ϱ_1	
0°	0.00000	+ 0.00042		+ 0.00042		+ 30
5	— .00055	— .00014	— 0.00056	+ 40	— 0.00001	+ 28
10	— .00216	— .00181	— .00222	+ 35	— 6	0
15	— .00478	— .00452	— .00490	+ 26	— 12	— 8
20	— .00830		— .00850		— 20	— 14
30	— .01750		— .01786		— 36	— 26
40	— .02843		— .02890		— 47	— 34
50	— .03968		— .04014		— 46	— 33
60	— .04990		— .05026		— 36	— 26
70	— .05799		— .05819		— 20	— 14
80	— .06317		— .06322		— 6	— 4
90	— .06494		— .06494		0	0

waarschijnlijk vrij plotseling plaats op een breedte van ongeveer 7°.

Met de variabiliteit van de omwentelingssnelheid op hoogere breedtes is hier geen rekening gehouden. Een verschil van $0^{m}.4$ in T geeft 0.00006 in $\frac{1}{2}\varrho$. Wenscht men dit in rekening te brengen, dan zou dus alleen de laatste decimaal van $^{r}/_{b}$ beïnvloed worden. Echter moest men dan ook de hypothese $B_3 = 0$ laten vallen. Omtrent de grootte van B_3 weten wij niets. Alleen kan men met vrij groote zekerheid zeggen dat zij van dezelfde orde zal zijn als de invloed van het verschil van rotatiesnelheid Noord en Zuid, en dus eenige eenheden der 5[de] decimaal zal bedragen. Ook deze oorzaak van onzekerheid beperkt zich dus tot de laatste in de tabel gegeven decimaal.

De afwijkingen van de ellipsoïde blijven van uit de aarde gezien altijd beneden 0″.01 en vallen dus buiten het bereik van micrometrische waarnemingen. De invloed op de tijden van de verschijnselen der satellieten is, op de breedte van 60°, ongeveer $0^{s}.034$ voor satelliet I en $0^{s}.070$ voor IV, grootheden welke ook aan de waarneming ontsnappen. In alle opzichten kunnen wij dus met volkomen voldoende nauwkeurigheid de oppervlakte van de planeet als een zuivere ellipsoïde behandelen.

Aardkunde. — De Heer G. A. F. Molengraaff doet eene mededeeling: „*Over mangaanknollen in mesozoïsche diepzeeafzettingen van Borneo, Timor en Rotti, hun beteekenis en hun wijze van ontstaan.*"

De vraag of diepzeeafzettingen en wel meer in het bijzonder oceanische, abyssische afzettingen uit vroegere geologische tijdperken thans op aarde in meerdere of mindere mate deelnemen aan den bouw van het vasteland, mag voor tal van algemeen-geologische vraagstukken van het grootste belang worden geacht. Immers, wordt deze vraag in bevestigenden zin beantwoord, dan volgt daaruit terstond, dat bewegingen der aardkorst moeten hebben plaats gehad, zoo groot, dat afzettingen gevormd op groote diepte, tot 5000 Meter of meer, door bodembewegingen tot boven het oppervlak der zee zijn gebracht.

Tot ongeveer twintig jaar geleden was wel de meening heerschend, dat echte abyssische afzettingen uit vroegere geologische tijdperken nergens met zekerheid waren aangetoond. Inderdaad waren de beschrijvingen van de voorkomens van afzettingen, die als zoodanig werden opgevat, gering in aantal en niet bijzonder overtuigend. Hierop mag wel invloed hebben gehad, dat fossiele diepzeeafzettingen niet opvallend zijn en de organismen, die zij bevatten, in den regel slechts met behulp van vergrootglas of mikroskoop te herkennen zijn. In ieder geval plaatsten Murray en Renard in hun klassieke verhandeling omtrent recente diepzeeafzettingen, bijeengebracht door de Challenger-expeditie, in 1891 zich ten opzichte van dit vraagpunt op het standpunt, dat het zeer twijfelachtig is of wel ergens op de continenten echte diepzeeafzettingen als gesteenten voorkomen, zooals blijkt uit de volgende uitspraken: „With some doubtful exceptions it has been impossible to recognise in the rocks of the continents formations identical with these pelagic deposits", [1]) en "It seems doubtful if the deposits of the abysmal areas have in the past taken any part in the formation of the existing continental masses". [2])

Wel zijn later klemmende bewijsgronden aangevoerd voor het diepzeekarakter[3]) van roode kleischalies met radiolariën, het aequivalent

[1]) Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. J. Murray and A. F. Renard. Deep-sea deposits, p. 189, London 1891.

[2]) Ibidem, Introduction p. XXIX.

[3]) Zie o. a. G. A. F. Molengraaff. Geologische verkenningstochten in Centraal Borneo p. 95 en p. 439—442. Leiden 1900 en G. Steinmann. Geol. Beobachtungen in den Alpen. 2. Die Schardt'sche Ueberfaltungstheorie und die geologische Bedeutung der Tiefseeabsätze und der ophiolitischen Massengesteine. Berichte d. naturfor. Ges. zu Freiburg XVI, p. 33, 1905.

G. A. F. MOLENGRAAFF. „Over mangaanknollen in mesozoïsche diepzee-afzettingen van Borneo, Timor en Rotti, hun beteekenis en hun wijze van ontstaan.

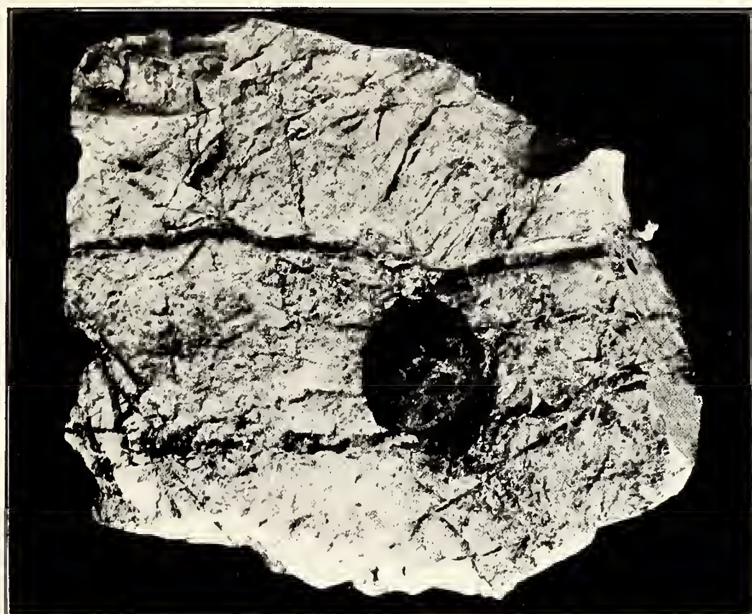


Fig. 1. Mangaanknol in jurassischen mergel met hoornsteenknollen en radiolariën, Soea Lain, Rotti, Timor. Natuurlijke grootte.



Fig. 2. Mangaanknol in triassische diepzeeafzettingen, nabij den berg Somoholle, district Beboki. Natuurlijke grootte.

van recente roode diepzeeklei, en van kiezellei en hoornsteen met radiolariën, den eigenlijken radiolariet, het aequivalent van de recente radiolariënslib, en is aangetoond, dat zij slechts gevonden zijn en verwacht mogen worden in de strooken der aardkorst, die deel uitmaken van recente en fossiele plooiingsgebergten, samenvallend met de zoogenaamde bewegelijke of geosynclinale gebieden van thans en voorheen [1]) en niet gezocht moeten worden in de relatief onbewegelijke gebieden, HAUG's „aires continentales", maar, al is dus met stelligheid bewezen, dat het hierbij niet om „some doubtful exceptions" gaat, toch blijkt bij raadpleging der nieuwste handboeken, dat de twijfel nog niet is overwonnen.

Een der meest gezaghebbende Amerikaansche geologen [2]) heeft zich onlangs bij een onderzoek over de beteekenis van diepzeeafzettingen nog geheel op het standpunt van MURRAY en RENARD in het jaar 1891 geplaatst.

Het is duidelijk dat, hoe strenger bewezen kan worden, dat de gesteenten, die als diepzeeafzettingen uit vroegere geologische tijdperken beschouwd worden, in *al* hun kenmerkende eigenschappen met hedendaagsche diepzeesedimenten overeenstemmen, des te eer zich een algemeen erkende meening in bepaalde richting zal baan breken. Bij de reeds verrassend groote overeenkomst, die aangetoond was te bestaan tusschen recente radiolariën slib en de radiolarieten, met name van eenige Alpine vindplaatsen, van Borneo en van enkele andere eilanden van den Oost-Indischen archipel, was tot nu toe één zeer kenmerkende en constant optredende eigenschap der recente abyssische afzettingen in de fossiele diepzeeafzettingen, n.l. de ophooping van mangaan in mangaanknollen, nimmer in continentale gesteenten waargenomen [3]).

In hoeverre zijn mangaanknollen kenmerkend voor abyssische afzettingen?

De ophooping van mangaansuperoxyde, kortweg van mangaan, in een of anderen vorm, is in hedendaagsche diepzeeafzettingen zeer

---

1) G. A. F. MOLENGRAAFF. Over oceanische diepzeeafzettingen van Centraal-Borneo. Deze verslagen XVIII p. 78, 1909.

2) T. C. CHAMBERLIN. Diastrophism and the formative processes. V. The testimony of the deep-sea deposits. Journal of Geology XXII p. 137, 1914.

3). PHILIPPI zegt hieromtrent bij het bespreken van de waarschijnlijkheid van het voorkomen van diepzeeafzettingen in vroegere geologische formaties: „Auch sind meinens Wissens die für recente Tiefseeablagerungen so charakteristischen Manganknollen . . . . bisher noch aus keiner Formation bekannt geworden." E. PHILIPPI. Ueber das Problem der Schichtung und über Schichtbildung am Boden der heutigen Meere. Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. LX, p. 356, 1908.

opvallend; mangaanafscheiding wordt in alle [1]) diepzeeafzettingen zonder uitzondering aangetroffen, maar vooral in de echte abyssische afzettingen, de roode klei en de radiolariën slib, zijn concreties van uiteenloopende afmetingen zeer algemeen.

MURRAY zegt daaromtrent: „The oxydes of iron and manganese... in certain abyssal regions of the ocean... form concretions of larger or smaller size, which are among the most striking characteristics of the oceanic Red clay". [2])

De vraag is nu in hoeverre deze mangaanknollen al dan niet bij uitsluiting kenmerkend zijn voor abyssische afzettingen; worden zij slechts in zulke afzettingen aangetroffen of ook elders? In het verslag van de Challenger-expeditie en in het juist aangehaalde werk van MURRAY en HJORT [3]) wordt vermeld, dat zulke mangaanknollen ook uit geringe diepten zijn opgehaald, en dat zij daarin zelfs hier en daar overvloedig zijn aangetroffen, maar dan steeds op plaatsen waar ook vulkanisch materiaal overvloedig in het bodemslib aanwezig was.

In de Kara-zee zijn in 1882 en 1883 door de Nederlandsche Pool-expeditie ijzerhoudende mangaanknollen opgehaald in terrigene afzettingen uit niet zeer groote diepte.

WEBER vond gedurende de Siboga-expeditie in de zeebekkens van den Nederlandsch-Oost-Indischen archipel mangaanknollen slechts op één plaats tusschen de eilanden Letti en Timor op 1224 M. diepte, in diepzeeslib met terrigene bestanddeelen, dus geen zuiver pelagische afzettingen; ophooping van mangaan als een incrustatie om een stuk dood koraal werd nog door die expeditie waargenomen in een bodemmonster, opgehaald uit een diepte van 1633 M. tusschen de eilanden Misool en Ceram. [4])

Mangaanknollen en mangaanophoopingen in het algemeen zijn dus niet in dien zin kenmerkend voor abyssische afzettingen, dat men uit het voorkomen van zulke concreties in een of andere afzetting zou mogen besluiten, dat die afzetting tot de abyssische zou moeten gerekend worden, en dus zou zijn gevormd op den bodem van een zeer diepen oceaan.

Mangaanconcreties worden immers gevonden op den bodem van

---

[1]) T. MURRAY en A. F. RENARD l.c. p. 341 zeggen: „Rarely can a large sample of any mud, clay or ooze be examined with care without traces of the oxides of this metal being discovered, either as coatings or minute grains."

[2]) J. MURRAY en J. HJORT. The depths of the ocean, p. 155, Londen 1912.

[3]) l.c. p. 157.

[4]) Siboga-Expeditie I, M. WEBER. Introduction et description de l'expédition, p. 81 en p. 137. Leiden 1902.

alle oceanen in allerlei diepten zoo de voorwaarden daartoe gunstig zijn. Die gunstige voorwaarden zoeken MURRAY en RENARD — en er bestaat voor mij geen aanleiding om van die meening af te wijken — in de aanwezigheid van basisch vulkanisch materiaal in een gemakkelijk ontleedbaren vorm. Zoodra die voorwaarde is vervuld, kunnen mangaanconcreties ontstaan, maar hun vorming is een zeer langzaam verloopend chemisch proces, zooals reeds door het onderzoek van het Challenger-materiaal is bewezen. In de ondiepe zeeën, vooral op geringe afstanden der continenten hoopen zich de sedimenten, aangevoerd van het land of uit het plankton bezonken, snel op, zoo snel, dat de kans bij dreggen van den bodem der zee de zich hier en daar zeer langzaam vormende mangaanconcreties op te halen daar zeer gering is; in de abyssische deelen der oceanen, zoo die ver van land zijn gelegen, zijn de verhoudingen geheel anders; de ophooping van sedimenten heeft daar buitengewoon langzaam plaats; de toevoer van stoffen van de continenten afkomstig is nagenoeg tot niets ingekrompen, uit het plankton komen slechts de skeletten, die uit kiezelzuur bestaan, met name die van radiolariën en diatomeeën, tot bezinking, terwijl alle skeletten, die uit koolzure kalk bestaan, in het koude bodemwater der diepste zeeën, dat zoowel rijkelijk zuurstof als koolzuur in oplossing bevat, opgelost worden, eer zij den bodem bereiken. Echter gaat de vorming van mangaanconcreties ook op deze diepten door; zelfs schijnen op den bodem der abyssische zeeën, in het water, dat, bij een temperatuur die zeer weinig van het nulpunt verschilt, veel zuurstof in oplossing houdt, de voorwaarden voor ophooping van mangaan gunstiger te zijn dan in ondiepe zeeën, zoolang slechts eenig vulkanisch materiaal als bron van het mangaan aanwezig is. De mangaanconcreties, hoe langzaam zij zich ook vormen, en hoe weinig opvallend zij ook zouden zijn in bodems waar de sedimentatie sneller plaats heeft, vormen daarom hier een zeer belangrijk aandeel van het totaal van al wat op den bodem dier diepste zeeën tot bezinking komt of daar langs chemischen weg tot de samenstelling van het diepzeeslib bij draagt.

De mangaanconcreties en de ophoopingen van mangaan in het algemeen zijn dus *in dezen zin kenmerkend voor abyssische afzettingen, dat zij uitsluitend daarin in verhouding tot andere bestanddeelen een zeer belangrijk deel van het geheel samenstellen.*

Mangaanconcreties zijn dus voor diepzeeafzettingen *op dezelfde wijze kenmerkend als de skeletten van radiolariën*; ook deze bezinken overal van uit het plankton, binnen de zoögeographische provincies, waar zij leven, zoowel dicht bij land, als ver van land midden in de oceanen. Dicht bij land verdwijnen zij door hun kleinheid

en hun geringe massa tusschen de geweldige hoeveelheden van al het andere wat daar tot bezinking komt; maar ver van land en in zeeën, dieper dan 5000 M. in welke kalkskeletten bij het bezinken uit het plankton opgelost worden, zijn zij het immers ook, die, hoe gering hun massa ook is, een groot deel, somtijds het allergrootste deel, uitmaken van al wat ten slotte op den bodem tot bezinking komt. Met recht mag men daarom zeggen, dat radiolariën en mangaanconcreties tot de meest kenmerkende bestanddeelen van abyssische afzettingen behooren, en dat van mangaanknollen die radiolariën bevatten met stelligheid mag worden aangenomen, dat zij in de diepste deelen der oceanen zijn gevormd.

Plaatsen, waar concreties van mangaanerts in mesozoïsche diepzeeafzettingen zijn gevonden.

Concreties van mangaanerts zijn gedurende de geologische expeditie naar den Timor-archipel in de jaren 1910—1212 in triassische en jurassische diepzeeafzettingen van het eiland Timor en het fraaist in jurassische van het eiland Rotti ontdekt, terwijl zij ook in de praecretaceïsche, waarschijnlijk jurassische, abyssische afzettingen, die een zeer uitgestrekt terrein in West- en Oost-Borneo innemen, door mij reeds vroeger zijn waargenomen.

De gesteenten, wier onderzoeking bewijsmateriaal voor hetgeen in deze mededeeling is vervat, hebben geleverd, zijn verzameld:

a. in 1894 in Centraal-Borneo door den schrijver;

b. in 1898—1900 door Prof. A. W. Nieuwenhuis in het stroomgebied van de Mahakkam in Oost-Borneo;

c. in 1902 door Van Maarseveen in de Long Keloh, een onbeduidende rechter zijrivier van de Long Kelai, den rechter hoofdtak van de Berau in Oost-Borneo;

d. in 1911 door de Nederlandsche Timor-expeditie onder leiding van den schrijver op het eiland Timor;

e. in 1911 en 1912 door het lid dier expeditie Dr. H. A. Brouwer op het eiland Rotti.

Het geheele materiaal, behalve dat van Centraal-Borneo, is gehuisvest in het geologisch museum van de Technische Hoogeschool te Delft.

De wijze, waarop mangaan in de gesteenten is opgehoopt.

In deze gesteenten is de mangaan op verschillende wijze opgehoopt:

1°. als *korrels,* dus ophoopingen van zeer geringen omvang, die door het geheele gesteente verspreid liggen en veelal zoo klein zijn, dat zij eerst bij mikroskopisch onderzoek als zoodanig herkenbaar worden. Deze wijze van ophooping is vooral algemeen in de roode

tot chocoladebruine, steeds kiezelhoudende (hier en daar ook min of meer kalkhoudende) kleischalie en kleisteen met wisselende hoeveelheden radiolariën, die het æquivalent is van de recente roode diepzeeklei. De roode kleur, die voor deze afzettingen zeer kenmerkend is, wordt door zeer fijn verdeeld ijzeroxyde veroorzaakt en de kleur wordt donkerder en gaat meer en meer in chocoladebruin over, naarmate naast ijzer een toenemende hoeveelheid mangaan fijn verdeeld in korrels in het gesteente opgehoopt is.

Deze wijze van ophooping is de meest algemeene bij alle diepzeeafzettingen met een belangrijk kleigehalte [1]), maar treedt minder op den voorgrond en ontbreekt zelfs somtijds geheel bij kiezellei en hoornsteen, die in den regel bijna uitsluitend uit skeletten van Radiolariën bestaan.

Ophooping van mangaan als korrels in diepzeeafzettingen werd door mij waargenomen :

a. in roode, kalkvrije kiezelhoudende kleischalies met radiolariën, die de heerschende gesteenten zijn in het geheele gebied der Danauformatie in Centraal-Borneo, en in mindere mate aldaar ook in de kiezellei, jaspis en hoornsteen (de radiolarieten), die in lagen afwisselend met die roode kleischalies voorkomen.

b. in triassische, meestal geheel kalkvrije roode tot bruine kiezelige kleischalies en in mindere mate in de daarmede in verband voorkomende knollen en lagen van kiezellei en hoornsteen, op talrijke plaatsen, nagenoeg over het geheele eiland Timor verspreid.

c. in jurassische kiezelhoudende kalksteenen, mergels[2]) en meestal min of meer kiezel- en kalkhoudende kleisteenen, alle met radiolariën, en in de hoornsteenknollen of hoornsteenbanken die daarin voorkomen, zeer algemeen in een groot deel van het eiland Timor.

d. in jurassische diepzeeafzettingen op het eiland Rotti [3]), die

[1]) In de hedendaagsche diepzeeafzettingen is ook wel de grootste hoeveelheid van het mangaanerts in kleine korrels opgehoopt, die de bruinroode tot chocoladebruine kleur aan het diepzeeslib, met name aan de *red clay* in den Pacifischen en den Indischen Oceaan geven. Vergelijk T. MURRAY en RENARD l.c. p. 191, p. 341 en pl. XXII, fig. 1.

[2]) Het belangrijke kalkgehalte van deze kalksteenen en mergels doet de vraag rijzen, of de jurassische diepzeeafzettingen van Timor en Rotti wellicht, zij het ook ver van land, toch in een minder diepe zee tot bezinking zouden zijn gekomen dan de meestal geheel kalkvrije, praecretaceïsche diepzeeafzettingen der Danauformatie in Borneo. Deze vraag wil de schrijver hier onbeantwoord laten, daar hij voornemens is de veelzijdige kwestie, waarmede zij samenhangt, elders uitvoeriger te behandelen.

[3]) Misschien schuilen hieronder ook triassische en cretaceïsche afzettingen. H. A. BROUWER. Voorloopig overzicht der geologie van het eiland Rotti. Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Genootschap, 2, XXXI, p. 614, 1914.

geheel met die van het eiland Timor overeenkomen op dezelfde wijze als op dat eiland.

Waarschijnlijk begint de praecipitatie van mangaan steeds met zulke korrels en men kan dan ook allerlei overgangen waarnemen tusschen deze wijze van ophooping en andere, waarbij het erts sterker is gelokaliseerd.

2°. als *knollen*. De mangaanknollen zijn ophoopingen van grooteren omvang, nu eens kogelrond dan weder onregelmatig, veelal knobbelig maar steeds afgerond van gedaante [1]. Men vindt hen zoowel in roode diepzee-kleischalie als in hoornsteen of kiezellei met radiolariën (radiolariet).

Omtrent hun voorkomen kan de schrijver als volgt berichten:

a. Uit Borneo bezit schrijver slechts een enkelen mangaanknol, door MAARSEVEEN verzameld in kiezelleiën der Danau-formatie aan de reeds genoemde Long Keloh in Oost-Borneo.

b. Op het eiland Timor heeft schrijver slechts op enkele plaatsen mangaanknollen in diepzeeafzettingen waargenomen; een zeer fraai exemplaar werd gevonden in vermoedelijk triassische kleischalies met radiolariën op 720 M. boven den zeespiegel nabij den berg Somoholle in het district Beboki. (Zie de afbeelding Pl. I, fig. 2).

c. Op het eiland Rotti komen op meer dan één plaats mangaanknollen in jurassischen kiezelhoudenden kalksteen, mergel en kiezel- en kalkhoudenden kleisteen met hoornsteenplaten en knollen voor, die geheel doorspikt zijn met radiolariën. Het fraaist zijn de gesteenten met mangaanknollen van fatoe [2]) Soea Lain (zie de afbeelding Pl. I, fig. 1) aan de noordkust van Rotti en bij de bespreking van de samenstelling en het ontstaan der knollen heeft spreker dit voorkomen zich tot voorbeeld gekozen. Makroskopisch schijnen deze knollen steeds scherp begrensd en bij verweering vooral van de roode diepzeekleischalies en de mergels, steken zij, omdat zij meer weerstandbiedend zijn dan hun omgeving, uit het gesteente uit en raken er dan licht uit los. Aan het strand bij Soea Lain op Rotti kan men zulke losse, uitgeweerde mangaankogels in vrij groote hoeveelheden verzamelen.

---

[1]) Wat de gedaante betreft, geldt voor de knollen gevonden in jurassische radiolarieten op het eiland Rotti alles, wat MURRAY mededeelde omtrent de uitwendige gedaante van mangaanknollen, in recente diepzeeafzettingen opgehaald. J. MURRAY and J. HJORT. The depths of the ocean p. 156, Londen 1912. "The commonest form of the manganese nodules is that of more or less rounded nodules . . . „looking like marbles at one place, like potatoes or like cricket balls at other places".

[2]) Fatoe = rots, rotsgroep. De Fatoe Soea Lain is afgebeeld door VERBEEK. R. D. M. VERBEEK. Molukken-verslag. Jaarboek van het Mijnwezen. 37e Jaargang, Wetenschappelijk gedeelte, pag. 317 Batavia 1908.

De kans is dientengevolge groot dat zij in jonge afzettingen kunnen worden opgenomen. VERBEEK[1]) vond op het eiland Rotti mangaankogels niet ver van Bebalain in een pleistoceenen mergel. Ik heb die kogels mikroskopisch onderzocht en gevonden, dat zij veel radiolariën bevatten en identiek zijn met de kogels die in situ in jurassischen radiolariet op verschillende plaatsen op Rotti worden aangetroffen. Deze mangaankogels zijn dus klaarblijkelijk niet in de jonge mergels ontstaan, maar bevinden zich daar op secundaire vindplaats.

3°. als *platen*. De mangaanconcreties zijn niet zelden plaatvormig en in dat geval zijn zij gewoonlijk aan bepaalde lagen gebonden, bezitten een vrij groote horizontale uitgestrektheid, en kunnen lagen of banken van mangaanerts vormen.

Mangaanerts, op deze wijze opgehoopt, is door den schrijver gevonden op verschillende plaatsen.

Als voorbeeld moge genoemd worden een complex van boventriassische diepzeeafzettingen aan den linker dalwand van den Noil Bisnain nabij het pad van Kapan naar de Fatoe Naisoesoe (steen van Kapan) in Midden-Timor. In dit ertshoudende complex, dat een totale dikte van 25 M. heeft, liggen een tiental mangaanertsbanken die innig verbonden en vergroeid zijn met bonte kiezelrijke, kalkvrije kleisteenen en gestreepte kiezelgesteenten met radiolariën, welke gesteenten afwisselen met banken van kalksteen, waarin naast radiolariën ook schelpen van Halobiën voorkomen.

De mangaanertsbanken wisselen in dikte af van enkele centimeters tot 30 centimeter.

Ook hier zijn in het mangaanerts bij mikroskopisch onderzoek nog radiolariën herkenbaar.

4°. als *dunne huidjes*, of infiltraties, hier en daar ook als dendrieten op barsten in de gesteenten.

Op deze wijze komt mangaan geïnfiltreerd in de barsten van alle diepzeekleischalies en ook in de meeste radiolarieten, zoowel in Borneo als op Timor en Rotti, voor.

De chemische samenstelling der mangaanknollen.

Aan de welwillendheid van Prof. H. TER MEULEN te Delft is het te danken, dat hier de chemische samenstelling van een mangaanknol uit een mergel met hoornsteenconcreties van de boven beschreven vindplaats Soea Lain aan de noordkust van Rotti kan worden vermeld. Een analyse, door hem uitgevoerd, gaf het volgend resultaat:

[1]). R. D. M. VERBEEK l.c. p. 326.

Mangaanknol van Soea Lain	
SiO_2	2.09
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	2.3
MnO_2	57.7
MnO	10.5
CoO	0.3
BaO	11.7
CaO	5.6
Na_2O	1.1
CO_2	geringe hoeveelheid

Bij verhitten op 125° verliest de stof 1.05 % aan gewicht; bij gloeien 15.3 %.

Van de reeds genoemde mangaankogeltjes, door VERBEEK in pleistoceenen mergel bij Bebalain op Rotti verzameld, is insgelijks een analyse gemaakt door den heer G. WITTEVEEN [1]). Het resultaat dier analyse was als volgt:

Mangaanknol van Bebalain	
SiO_2	3.44
Al_2O_3	—
Fe_2O_3	1.45
MnO_2	62.06
MnO	6.03
BaO	9.18
H_2O	8.86
CaO en alkaliën	niet bepaald

Er is dus een groote overeenkomst in chemische samenstelling tusschen de mangaanconcreties van Soea Lain en die van Bebalain. Opvallend is het hooge baryum-gehalte. Vergelijkt men die beide analyses met de 45 analyses [2]) van mangaanconcreties, door de Challenger opgehaald uit recente diepzeeafzettingen, dan blijkt, dat het ijzergehalte bij de mesozoïsche knollen van Rotti laag is. Bij de recente mangaanknollen uit de diepzee wisselt het ijzergehalte, als ijzeroxyde bepaald, van 6.46 tot 46.4. Het mangaangehalte, als MnO bepaald, bedroeg in die beide gevallen respectievelijk 63.23 en 14.82.

Over de verhouding tusschen de ophooping van mangaan als korrels en als knollen.

De wijze waarop het mangaanerts in de diepzeeslib is opgehoopt, is bij recente diepzeeafzettingen niet wel te bestudeeren, omdat bij

[1]) R. D. M. VERBEEK l.c. p. 393.

[2]) J. MURAY en A. F. RENARD l.c. p. 464—487.

het ophalen der monsters het slib min of meer dooreen gewoeld wordt en daardoor de wijze van verdeeling van het mangaanerts in het slib en de ligging van de korrels en de knollen ten opzichte van elkaar niet meer waarneembaar is. Bij versteend diepzeeslib uit vroegere geologische tijdperken is het proces zelve op een bepaald oogenblik als het ware gefixeerd, zoodat men thans in dunne doorsneden nauwkeurig kan nagaan, hoe toen, terwijl het proces der ophooping van het mangaanerts waarschijnlijk nog in vollen gang was, de verdeeling van de mangaan in het gesteente was.

Het materiaal van eenige vindplaatsen op Rotti, dat zich bijzonder goed voor dat onderzoek leent, is daarvoor meer in het bijzonder door den schrijver gebruikt en een paar woorden over de wijze, waarop de diepzeeafzettingen met mangaanknollen op dat eiland voorkomen, mogen voorafgaan aan de vermelding van de resultaten, die het onderzoek opleverde.

Op het eiland Rotti komen waarschijnlijk zoowel triassische als jurassische diepzeeafzettingen voor, maar mangaanconcreties zijn daar tot nu toe uitsluitend in hun oorspronkelijke omgeving gevonden in sedimenten, waarvan de jurassische ouderdom op eenige plaatsen bewezen is.

Het fraaist zijn deze ontwikkeld in en nabij de reeds genoemde rotsgroep Soea Lain nabij Termanoe aan de noordkust van het eiland.[1]) De lagen der diepzeeafzettingen zijn daar geplooid en opgericht, maar toch niet zoo gestoord, dat de volgorde der lagen niet met zekerheid vast te stellen was.

Afwisselend met de lagen der echte diepzeeafzettingen, waarin geen andere organismen dan radiolariën werden aangetroffen en in hetzelfde complex van lagen komen kalksteenen voor, die naast radiolariën ook gegroefde belemnieten ingesloten houden, wier jurassische ouderdom met stelligheid is gebleken, waardoor tevens de geologische ouderdom dezer diepzeeafzettingen ontwijfelbaar is vastgesteld.[2])

De diepzeeafzettingen worden vertegenwoordigd door kiezel- en eenigszins kalkhoudende roode kleischalies, bij grooter kalkgehalte

---

1) H. A. Brouwer. l. c p. 614.

2) Wichmann, die bij zijn onderzoek op het eiland Rotti in 1889 de Soea Lain bezocht, bericht omtrent de geologische gesteldheid van deze rotsgroep: „Der Fels besteht aus einem wahrscheinlich tertiären Kalkstein, die sehr reich an Foraminifera, namentlich Globigerinen ist und ausserdem von zahlreichen Kalkspathtrümmern durchzogen wird.” (A. Wichmann, Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Genootsch. 2, IX, p. 231, 1892). Dit is niet juist; in de talrijke monsters, door Brouwer van deze rotsgroep verzameld, komen geen Globigerinen, maar uitsluitend Radiolariën voor; en Belammieten, die in hetzelfde complex van lagen worden aangetroffen, bewijzen, dat de ouderdom niet tertiair kan zijn.

overgaande in licht rose mergels en kalksteenen met talrijke laagsgewijs gegroepeerde kiezelconcreties, die hoornsteenknollen en banken vormen. De kleischalies, mergels, kalksteenen en hoornsteenen zijn geheel gevuld met skeletten van radiolariën. In deze gesteenten is mangaanerts opgehoopt in grillige verspreiding, maar vrijwel in even groote hoeveelheden in de kalkhoudende kleischalie, den kiezelhoudenden kalksteen en den hoornsteen. Het mangaanerts is aanwezig in kleine korrels en in knollen, die of nagenoeg kogelrond (Pl. I, fig. 1) zijn, of ook wel allerlei onregelmatige, maar steeds afgeronde gedaanten bezitten. Bij mikroskopisch onderzoek blijkt, dat het erts vooreerst als zwart stof door het geheele gesteente spaarzaam verspreid voorkomt, dat het voorts op talrijke punten tot iets grootere korrels is opgehoopt en dat hier en daar de ophooping van korrels zeer aanzienlijk is.

Op sommige plaatsen is het aantal korrels dan zoo opeengehoopt, dat, met het bloote oog gezien, men een concretie van zuiver mangaanerts vermoedt, maar onder het mikroskoop blijkt, dat in zulk een geval de korrels, hoewel zij dicht opeengehoopt in het praeparaat liggen en daarin een soort donkere wolk vormen, toch nog ieder afzonderlijk liggen. Op andere plaatsen is de ophooping nog sterker, zoodat een eigenlijke concretie of knol ontstaat, die uitsluitend uit erts en skeletten van radiolariën bestaat. Om zulk een knol of concretie ligt dan meestal een omhulsel of hof[1]), waarin de ophooping van ertskorrels sterk is, van de concretie af gerekend snel afneemt en spoedig onmerkbaar wordt.

Wat de verspreiding der knollen in het gesteente betreft, kan gezegd worden, dat zij veelal in bepaalde lagen naast elkaar zijn opgehoopt, zoodat er platen of platte koeken worden gevormd, die vereenigd een soort ertsbank vormen. In recente diepzeeafzettingen zijn platte mangaanconcreties die een soort koeken of platen vormen, eveneens waargenomen [2]).

Mikroskopisch werd nagegaan of ook bepaalde centra, bijv. kristallen van een of ander mineraal, of skelet-deelen van organismen, in de mangaanconcreties aanwezig waren om welke het materiaal zich

[1]) Zulk een omhulsel of hof waarin ertskorrels sterk zijn opgehoopt is zeer waarschijnlijk ook in het tegenwoordige diepzeeslib om de mangaanknollen aanwezig, want bij ophalen der bodemmonsters bleek het slib, waar mangaanknollen zeer talrijk zijn, steeds ook bijzonder rijk aan ertskorrels. Murray en Renard l. c. p. 376 merken hieromtrent op: Where manganese nodules occur in greatest abundance, however, the clays are generally of a chocolate colour due to the presence of immense numbers of minute bown grains of manganese, which serve as a pigment to the deposit.

[2]) J. Murray and A. E. Renard. l.c. Pl. III fig. 3.

bij zijn ophooping had gerangschikt en of de verdere ophooping een schaalbouw met concentrische rangschikking in de concreties deed ontstaan. Dit bleek niet dikwijls[1]) en slechts op een bepaalde wijze het geval te zijn. Mangaan is nl. als korrels niet zelden het eerst in de lumina der skeletten dier radiolariën opgehoopt en mij zijn hoornsteenen bekend waarin de ophooping van mangaan uitsluitend tot deze huisjes der radiolariën is beperkt gebleven. Van zulke gevulde radiolariën kan dan ook de concentratie verder voortgaan en er kunnen aldus veelkernige concreties ontstaan. Regel is echter deze wijze van ophooping volstrekt niet en meestal kon geen kern in de door mij onderzochte concreties worden aangetoond.

Gepolijste platen, met opvallend licht onderzocht, bleken voor het onderzoek in vele gevallen gunstiger dan dunne doorsneden, daar het erts somtijds niet voldoende vast samenhangt om het vervaardigen van sneden van voldoende dunheid mogelijk te maken. Waar het wel gelukt, leveren praeparaten een zeer fraai beeld, omdat de sierlijke skeletten der radiolariën die uit kiezelzuur bestaan en inwendig ook geheel met mangaan gevuld zijn, zich helder verlicht scherp contrasteerend afteekenen tegen de geheel ondoorschijnende omgeving.

Over de wijze, waarop de ophooping van het mangaanerts tot knollen in de slib plaats heeft.

Uit de wijze, waarop in de versteende diepzeeslib de korrels en knollen zich tot elkaar verhouden en men de radiolariën daarin verspreid vindt, mag men gevolgtrekkingen maken omtrent de wijze, waarop de ophooping zelve plaats heeft.

In het diepzeeslib waarin de skeletten der radiolariën onregelmatig verspreid gesuspendeerd zweven in een gelei, die grootendeels uit colloidaal kiezelzuur en een weinig klei bestaat, wordt het

[1]) In dit opzicht verschillen de fossiele mangaanknollen dus van die der tegenwoordige diepe zeeën, want de laatste zijn, wel niet altijd, maar toch dikwijls opgebouwd uit concentrische schalen om een kern, die bijv. uit een kristal van phillipsiet, uit een haaientand of uit een der gehoorbeenderen van een Cetacee (cetolithen) bestaat. Het spreekt van zelf, dat men in triassische of jurassische afzettingen de beide laatstgenoemde organische produkten niet als kernen in de mangaankorrels zou kunnen verwachten, maar kristallen of skeletdeelen van andere mesozoische organismen, bijv. belemnieten, zou men als kern kunnen verwachten. Ik vond die echter nimmer als kern, waarom de mangaankorrels waren afgezet en slechts zelden nam ik schaalstructuur waar, die trouwens ook lang niet bij alle mangaankogels uit hedendaagsch diepzeeslib is aangetroffen. Veel gewicht mag aan deze verschillen niet gehecht worden, daar ik tot nu toe slechts gelegenheid had knollen afkomstig van drie vindplaatsen op het eiland Rotti in bijzonderheden te onderzoeken en dus een algemeene regel, wat dit betreft, hieruit niet mag worden afgeleid.

mangaansuperoxyde op tal van punten als zeer kleine korreltjes neergeslagen; klaarblijkelijk gaat op enkele plaatsen de mangaanafzetting sneller dan op andere en daar worden grootere korrels gevormd. Deze groote korrels trekken elkaar en eveneens de kleine korrels in hun omgeving aan en op die wijze vormen zich ophoopingen, een soort wolken van ertskorrels, welke uit talrijke groote en kleine korrels bestaan. Deze wolken worden, hoe meer korrels er zich bij aansluiten, in toenemende mate krachtiger centra van aantrekking, de korrels worden dichter opeengepakt en eindelijk ontstaat een concretie of knol, nagenoeg uitsluitend uit erts samengesteld[1]).

Bij dien toenemenden groei der knollen en ophooping van het mangaanerts wordt de gelei zelve klaarblijkelijk op zij gedrukt, terwijl de skeletten der radiolariën, die reeds in de gelei gesuspendeerd zweefden, door het mangaanerts worden omsloten en er in worden gefixeerd juist op de plaatsen, waar zij zich vroeger in de gelei bevonden.

De knol blijft, zoolang de gelei niet vast geworden is, als centrum van aantrekking fungeeren, wordt steeds grooter en wordt omgeven door een omhulsel of hof, waarin de ophooping van ertskorrels van de concreties af gerekend snel afneemt, totdat op eenigen afstand de invloed van de concreties op de verdeeling van de korrels in de gelei niet meer bemerkbaar is. Men mag aannemen, dat deze bewegingen der korrels, die tot concentratie leiden, zeer langzaam geschieden en, zooals uit het mikroskopisch onderzoek der knollen blijkt, wordt de ligging der radiolariën er niet door beïnvloed. Binnen en buiten de knollen zijn de radiolariën even talrijk, en op dezelfde onregelmatige wijze verspreid.

Men kan de vorming der concreties op deze wijze door samenpakking van korrels grootendeels verklaren; maar toch is niet goed in te zien, hoe ten slotte concreties ontstaan zonder een spoor van korrelige structuur en uitsluitend uit mangaan en ingesloten radiolariën bestaande.

Men mag echter ook aannemen, dat om de korrels, die het eerst zijn gevormd, in de gelei de diffusiestroomen, die mangaan in opgelosten toestand aanvoeren, krachtiger[2]) zijn en de korrels, die eenmaal reeds grooter waren dan anderen, dan ook zelve sterker groeien,

[1]) Het bestaan van deze aantrekking leidt de schrijver uit de waargenomen feiten af, zonder haar oorzaak te verklaren; misschien mag uit het nimmer ontbrekende ijzergehalte der mangaanknollen, dat niet zelden zeer belangrijk is en het mangaangehalte kan overtreffen, worden afgeleid, dat magnetische krachten de oorzaak van deze aantrekking kunnen zijn.

[2]) Het behoeft geen betoog, dat deze diffusiestroomen nooit anders dan bijna onmerkbaar langzaam zullen zijn, daar het hier in ieder geval uiterst verdunde oplossingen geldt.

ten slotte andere korrels uit de omgeving raken, bij zich inlijven en zoodoende een groote concretie of knol vormen.

Ook bij dit proces zal bij den toenemenden groei der knollen de gelei op zij gedrukt worden en zullen de skeletten der radiolariën in hun ligging niet gestoord worden en hun verspreiding niet gewijzigd worden; echter zou bij de onderstelling dat de concreties uitsluitend op deze wijze zijn gevormd de rangschikking der kleine korrels, zooals die in de onmiddellijke nabijheid der concreties in de omhulsels blijkt te zijn, niet goed te verklaren zijn.

Zeer waarschijnlijk werken beide processen, groei der korrels door praecipitatie van mangaan, toegevoerd door diffusiestroomen en groei door opeenhooping en samenpakking van reeds gevormde korrels, samen bij den opbouw der mangaanknollen [1]).

Als resultaat ontstaat in ieder geval een concretie met vrij scherpe begrenzing, door een snel in dichtheid afnemenden hof of wolk van korrels omgeven, die zelve uitsluitend uit mangaanerts bestaat, maar meestal talrijke radiolariën omsluit, die in de knollen [2]) op dezelfde wijze gerangschikt blijven als aanvankelijk in het slib het geval was.

De onderlinge verhouding tusschen de ophooping van mangaan en kiezel.

Uit het onderzoek der fossiele diepzeegesteenten blijkt, dat in het diepzeeslib, waaruit zij zijn ontstaan, het kiezelzuur zich evenals het mangaanerts in concreties heeft opgehoopt, in wezen niet verschillend van de mangaanertsconcreties, maar alleen veel veelvuldiger en in veel grooter afmetingen optredend dan deze laatsten. Ook het kiezelzuur heeft zich in de diepzeeslib opgehoopt in concreties van verschillende gedaanten, knollen en platen, die na hun vorming nog in een slib of gelei lagen, welke later zelf tot een nog min of meer

---

[1]) „Bij de discussie, die in de vergadering op deze mededeeling volgde, merkte de heer WICHMANN op, dat naar zijn meening de mangaanknollen in diepzee-afzettingen niet langs anorganischen weg zijn ontstaan maar door biochemische processen veroorzaakt door mangaanafscheidende bacteriën, daarbij er aan herinnerende, dat BEIJERINCK heeft aangetoond, dat er bacteriën zijn, die het vermogen bezitten, mangaan als superoxyde uit oplossingen van mangaancarbonaat, waarin zij leven, neer te slaan. De spreker gaf de mogelijkheid van deze oorzaak voor de ophooping van mangaan in diepzeeslib toe, maar wees er op, dat tot nu toe het bestaan van bacterieel leven in abyssische diepten in de oceanen nog nimmer was aangetoond. Vergelijk: M. W. BEIJERINCK. Oxydatie van mangaancarbonaat door mikroben. Deze Verslagen XXII. p. 415, 1914.

[2]) Onder de onderzochte jurassische mangaankogels van het eiland Rotti komen er ook verscheidene voor waarin weinig of geen radiolariën zijn gevonden.

kiezelhoudende kleischalie, mergel of kalksteen versteende[1]). Het ophoopingsproces van het kiezelzuur speelt zich echter later af dan dat van het mangaanerts. Immers kiezelzuur omsluit bij zijn concentratie niet alleen de reeds als vaste lichamen in de slib aanwezige skeletten van radiolariën, zooals ook de mangaan dat deed, maar bovendien en op dezelfde wijze de reeds genoemde mangaanknollen. Beide, radiolariën en mangaanknollen, laat het liggen waar zij reeds waren en neemt hen in zijn concreties op, zonder hun ligging of verspreiding te wijzigen. In de radiolarieten van Rotti ziet men dan ook, dat de verspreiding der mangaanknollen geheel onafhankelijk is van de verspreiding der hoornsteenknollen; in en buiten de hoornsteenknollen komen zij even veelvuldig voor en niet zelden wordt de eene helft van een mangaanknol door hoornsteen, de andere door kleischalie of mergel omsloten. Radiolariën eindelijk komen op dezelfde wijze en in gelijk aantal in de mangaanknollen, in de hoornsteenconcreties en in kleischalie of mergelige kleischalie voor.

De radiolarieten met mangaanknollen van Rotti bewijzen dus, dat de processen der ophooping van mangaansuperoxyde en van kiezelzuur geheel onafhankelijk van elkaar verloopen en het eerste proces reeds geheel moet zijn afgeloopen geweest, eer het tweede begon. Zeer goed komt hiermede overeen, wat de recente diepzeeafzettingen te zien geven. Mangaanknollen zijn daar overvloedig, maar concreties van kiezelzuur bijv. als hoornsteenknollen zijn tot nu toe niet in recente diepzeeafzettingen aangetroffen.

In de recente diepzeeslib (speciaal roode klei en radiolariënslib) is het proces van ophooping van mangaan ten deele reeds afgeloopen, ten deele zeer waarschijnlijk nog in vollen gang, maar is het proces der ophooping van kiezelzuur tot hoornsteen, kiezellei, jaspis enz. nog niet begonnen.

Men zou kunnen vragen, of de ophooping van mangaan en a fortiori die van kiezelzuur misschien plaats heeft gehad, nadat door bodembewegingen de diepzeeafzettingen in de positie waren gebracht waar zij thans een deel der gebergten uitmaken. Die vraag moet ontkennend beantwoord worden; de mangaanknollen, evenals ook de laagvormige afzettingen van mangaanerts en de kiezelzuurconcreties, zijn door de bergvormende processen op geheel gelijke en op zulk een wijze beïnvloed, dat duidelijk blijkt, dat zij vóórdat de

---

[1]) In een kiezelhoudenden kalksteen met mangaan- en hoornsteenknollen van Soea Lain, waar dus het kiezelzuur grootendeels in de hoornsteenknollen is geconstateerd, bedraagt het kiezelzuurgehalte in den kalksteen buiten de hoornsteenknollen nog 4.94%, volgens een analyse, verricht door den heer J. de Vries, waarvan mij de uitkomst welwillend werd ter beschikking gesteld.

bodembewegingen begonnen, reeds vast waren en denzelfden omvang bezaten, dien zij thans nog hebben.

Alleen de hierboven het laatst genoemde wijze van ophooping, n.l. die in scheuren en spleten der gesteenten, heeft naar de meening van den schrijver geheel of nagenoeg geheel plaats gehad, nadat de diepzeeslib geheel tot vast gesteente was geworden en door bergdruk geplooid en min of meer verbrijzeld was. IJzererts en mangaanerts vindt men op de spleten der fossiele diepzeeafzettingen, vooral der kiezelleien, naast elkander, waarbij op sommige plaatsen, zooals in het meerengebied van West-Borneo, ijzererts de hoofdrol vervult, op andere plaatsen zooals in Oost-Borneo mangaanerts meer op den voorgrond treedt. Vooral bij sterken bergdruk wordt de kiezellei in een breccie veranderd, gecementeerd door mangaanhoudend ijzererts. Veelal is de kiezel dan ontleed tot amorph wit kiezelzuur, waardoor fraaie gesteenten ontstaan, bestaande uit een mozaiek van hoekige helderwitte stukjes, aaneengevoegd door donkerbruine bandjes van ijzererts [1])

Opmerkingen, naar aanleiding van deze voordracht, van de Heeren Wichmann, Martin en Beijerinck worden door den Spreker beantwoord.

Natuurkunde. — De Heer H. A. Lorentz biedt eene mededeeling aan over: *„Het beginsel van* Hamilton *in* Einstein's *theorie der zwaartekracht."*

De uiteenzetting van sommige gedeelten van Einstein's gravitatie- en algemeene relativiteitstheorie [2]) kan misschien iets in eenvoudigheid en overzichtelijkheid winnen, als men een variatiestelling op den voorgrond plaatst, die met het beginsel van Hamilton zoo nauw verwant is, dat zij gevoegelijk met den naam van dit laatste kan worden aangeduid. Nu wij eenmaal in het bezit van de theorie van Einstein zijn, kost het weinig moeite voor stelsels van verschillenden aard en ook voor het gravitatieveld zelf te vinden hoe die variatiestelling moet geformuleerd worden.

[1]) G. A. F. Molengraaff. l. c. p. 92.

[2]) Einstein u. Grossmann, Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **62** (1914), p. 225; Einstein, Die formale Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, Sitz. Ber. Akad. Berlin, 1914, p. 1030.

Beweging van een stoffelijk punt.

§ 1. Laat een stoffelijk punt zich onder den invloed van een kracht met de componenten K_1, K_2, K_3 bewegen, en laat elke stand x, y, z die bij de werkelijke beweging voorkomt, gevarieerd worden zooals dat door de oneindig kleine grootheden $\delta x, \delta y, \delta z$ bepaald wordt. Laat bij de gevarieerde beweging de stand $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$ op denzelfden tijd t bereikt worden als x, y, z bij de werkelijke beweging. Dan geldt, als L de functie van LAGRANGE is, de stelling:

$$\delta \int L dt + \int (K_1 \delta x + K_2 \delta y + K_3 \delta z)\, dt = 0, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

als de integralen over een willekeurig tijdsverloop worden uitgestrekt en aan het begin en het einde daarvan de variaties der coördinaten 0 zijn. De bedoeling is hierbij dat K een kracht is, die op het stoffelijke punt werkt, *behalve* de krachten waarmede bij het opmaken der functie van LAGRANGE rekening is gehouden.

§ 2. Men kan zich voorstellen dat ook de tijd t gevarieerd wordt, zoodat bij de gevarieerde beweging de plaats $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$ op den tijd $t + \delta t$ bereikt wordt. In den eersten term van (1) maakt dat geen verschil als wij onderstellen dat aan de grenzen ook $\delta t = 0$ is. Wat den tweeden term betreft merken wij op dat voor de coördinaten bij de gevarieerde beweging op den tijd t nu kan geschreven worden $x + \delta x - v_1 \delta t$, $y + \delta y - v_2 \delta t$, $z + \delta z - v_3 \delta t$, als v_1, v_2, v_3 de snelheden bij de werkelijke beweging zijn. Wij moeten dus in dien tweeden term $\delta x, \delta y, \delta z$ door $\delta x - v_1 \delta t$, $\delta y - v_2 \delta t$, $\delta z - v_3 \delta t$ vervangen. In de vergelijking waartoe wij zoo komen zullen wij in plaats van x, y, z, t schrijven x_1, x_2, x_3, x_4. Wij zullen, om de regelmatigheid der formules te verhoogen aan de drie snelheidscomponenten $v_1 = \frac{dx_1}{dx_4}$, enz., een vierde v_4 toevoegen, die echter noodzakelijk de waarde 1 heeft, daar wij er onder verstaan $\frac{dx_4}{dx_4}$. Eindelijk voegen wij aan de drie componenten der kracht K een vierde component toe, die wij definieeren als

$$K_4 = -(v_1 K_1 + v_2 K_2 + v_3 K_3)\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

en die dus niet anders is dan de met het negatieve teeken genomen arbeid der kracht per tijdseenheid.

Wij hebben dan in plaats van (1)

$$\delta \int L dt + \int \Sigma (a) K_a \delta x_a \, . \, dt = 0, \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

terwijl voor (2) kan worden geschreven [1])

$$\Sigma (a) v_a K_a = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

§ 3. In de theorie van EINSTEIN wordt het gravitatieveld bepaald door zekere karakteristieke grootheden g_{ab}, functiën van $x_1, \ldots x_4$ waaronder er, daar

$$g_{ba} = g_{ab} \quad \ldots \ldots \ldots , \quad (5)$$

is, 10 verschillende zijn. Van fundamenteel belang is daarbij het verband tusschen deze grootheden en de overeenkomstige g'_{ab}, waarmede men te doen heeft als men door een willekeurige substitutie van de coördinaten $x_1, \ldots x_4$ tot andere $x_1', \ldots x_4'$ overgaat. Dat verband wordt bepaald door de voorwaarde dat

$$ds^2 = g_{11} dx_1^2 + \ldots + g_{44} dx_4^2 + 2 g_{12} dx_1 \, dx_2 + \ldots$$

of korter

$$ds^2 = \Sigma (ab) \, g_{ab} \, dx_a \, dx_b$$

invariant is.

Daaruit volgt dat wanneer

$$dx_a = \Sigma (b) \, p_{ab} \, dx'_b \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

is,

$$g'_{ab} = \Sigma (cd) p_{ca} \, p_{db} \, g_{cd} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

moet zijn.

In plaats van (6) schrijven wij ook

$$dx'_a = \Sigma (b) \, \pi_{ba} \, dx_b,$$

zoodat wij het stel grootheden π_{ba} het „omgekeerde" van het stel p_{ab} kunnen noemen. Wij voeren ook het stel grootheden γ_{ba} in, dat het omgekeerde van het stel g_{ab} is [2]).

Wij merken hierbij op dat uit (5) en (7) volgt $g'_{ba} = g'_{ab}$, en dat ook $\gamma_{ba} = \gamma_{ab}$ is.

---

[1]) In deze formules staat achter het somteeken tusschen haakjes de index naar welken gesommeerd moet worden, en wel moeten daaraan de waarden 1, 2, 3, 4 worden gegeven. Evenzoo zullen twee of meer indices achter het somteeken aanwijzen dat in de daarop volgende uitdrukking aan elk dier indices deze waarden gegeven moeten worden. $\Sigma (ab)$ b.v. beteekent dat elk der vier waarden van a gecombineerd moet worden met elk der vier waarden van b.

[2]) Stel dat uit de vergelijkingen

$$\xi_a = \Sigma (b) n_{ab} x_b$$

volgt

$$x_a = \Sigma (b) \nu_{ba} \xi_b ,$$

dan is het stel ν_{ba} het omgekeerde van het het stel n_{ab}.

In onze formules zal ook de determinant van de grootheden g_{ab} voorkomen, dien wij door g voorstellen, en evenzoo de determinant p van de coëfficienten p_{ab} (absolute waarde: $|p|$). De determinant g is steeds negatief.

Men kan nu, zooals EINSTEIN aanwijst, de beweging van een stoffelijk punt in een gravitatieveld uit de variatiestelling van § 2 afleiden, wanneer men voor de functie van LAGRANGE neemt

$$L = -m \frac{ds}{dt} = -m \sqrt{\Sigma(ab)\, g_{ab} v_a v_b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Beweging van een stelsel incohaerente stoffelijke punten.

§ 4. Beschouwen wij nu, zooals ook EINSTEIN doet, een zeer groot aantal stoffelijke punten die zich geheel vrij van elkander in het gravitatieveld bewegen, op zoodanige wijze dat op een bepaald oogenblik de snelheidscomponenten dezer punten doorloopende functien van de coördinaten zijn. Door ons het aantal zeer groot voor te stellen, naderen wij tot een continu verdeelde materie zonder inwendige krachten.

Klaarblijkelijk volgen de regels voor de beweging van zulk een stelsel onmiddellijk uit die voor een enkel stoffelijk punt. Is ϱ de dichtheid, $dx\, dy\, dz$ een volume-element, dan kunnen wij in plaats van (8) stellen

$$-\varrho \sqrt{\Sigma(ab)\, g_{ab}\, v_a\, v_b} \,.\, dx\, dy\, dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Willen wij nu de vergelijking (3) tot het geheele stelsel uitbreiden, dan moeten wij (9) nog met dt vermenigvuldigen, en vervolgens zoowel naar x, y, z als naar t integreeren.

In den laatsten term van (3) moeten wij dat eveneens doen, nadat wij eerst de krachtcomponenten K_a vervangen hebben door $K_a\, dx\, dy\, dz$, zoodat van nu af K de uitwendige kracht per volume-eenheid voorstelt.

Wanneer wij nu nog $dx\, dy\, dz\, dt$ door dS, een element der vier-dimensionale uitgebreidheid $x_1, \ldots x_4$, vervangen en

$$\varrho v_a = w_a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$L = -\sqrt{\Sigma(ab)\, g_{ab} w_a w_b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

stellen, komen wij tot den volgenden vorm der variatiestelling:

Een variatie der beweging van het stelsel stoffelijke punten worde bepaald door de oneindig kleine grootheden δx_a, die aan de grenzen van een willekeurig gekozen eindig gebied S 0 zijn, maar daarbinnen willekeurige doorloopende functiën van de coördinaten zijn.

Dan is, als men de integralen over het gebied S uitstrekt, en de grootheden g_{ab} *onveranderd* laat,

$$\delta \int \mathrm{L} dS + \int \Sigma(a)\, K_a \delta x_a \,.\, dS = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Voor den eersten term kan men schrijven

$$\int \delta \mathrm{L} \,.\, dS,$$

als men onder $\delta \mathrm{L}$ de verandering verstaat, die L in een vastgehouden punt der ruimte S ondergaat.

De grootheid $\mathrm{L}dS$ en dus ook de integraal $\int \mathrm{L}dS$ is bij overgang tot een ander coördinatenstelsel invariant [1].

§ 5. Ziehier hoe men uit (12) de bewegingsvergelijkingen voor het stelsel kan afleiden. Wanneer de variaties δx_a gekozen zijn, is de gevarieerde beweging der materie geheel vastgesteld; men kan dus ook de veranderingen van de dichtheid en de snelheidscomponenten aangeven. Men vindt voor de variaties in een vastgehouden punt der ruimte S

$$\delta w_a = \Sigma(b) \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial x_b}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

waarbij

$$\chi_{ab} = w_b \delta x_a - w_a \delta x_b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

is. (Dus: $\chi_{ba} = -\chi_{ab}$, $\chi_{aa} = 0$).

Stelt men nu ter bekorting

$$P = \sqrt{\Sigma(ab) g_{ab} w_a w_b}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

zoodat $\mathrm{L} = -P$ is, en

$$\Sigma(b) g_{ab} w_b = u_a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

dan wordt

$$\delta \mathrm{L} = -\Sigma(a) \frac{u_a}{P} \delta w_a = -\Sigma(ab) \frac{u_a}{P} \frac{\partial \chi_{ab}}{\partial x_b} =$$

$$= -\Sigma(ab) \frac{\partial}{\partial x_b}\left(\frac{u_a}{P} \chi_{ab}\right) + \Sigma(ab)\, \chi_{ab} \frac{\partial}{\partial x_b}\left(\frac{u_a}{P}\right),$$

dus, met het oog op (14),

[1]) Dit volgt uit de invariantie van ds^2, gecombineerd met de betrekkingen

$$\frac{\varrho'}{dx'_4} = |p| \frac{\varrho}{dx_4}, \qquad dS' = \frac{1}{|p|} dS.$$

$$\left.\begin{array}{l}\delta L + \Sigma(a) K_a \delta x_a = - \Sigma(ab) \dfrac{\partial}{\partial x_b}\left(\dfrac{u_a}{P}\chi_{ab}\right) + \\ + \Sigma(ab)\left(w_b \delta x_a - w_a \delta x_b\right)\dfrac{\partial}{\partial x_b}\left(\dfrac{u_a}{P}\right) + \Sigma(a) K_a \delta x_a\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (17)$$

Vermenigvuldigt men dit met dS en integreert men over het gebied S, dan verdwijnt de eerste term in het tweede lid, daar aan de grens $\chi_{ab} = 0$ is. In de laatste twee termen komen alleen de variaties δx_a, maar geen differentiaalquotienten daarvan voor, en onze grondstelling eischt dus dat de coëfficient van elke δx_a, in die termen samengenomen, verdwijnt. Dit geeft ons de bewegingsvergelijkingen [1])

$$K_a = \Sigma(b) w_b \left[\frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{u_b}{P}\right) - \frac{\partial}{\partial x_b}\left(\frac{u_a}{P}\right)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Klaarblijkelijk is hiermede voldaan aan (4), of, wat op hetzelfde neerkomt, aan

$$\Sigma(a) w_a K_a = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

De algemeene vergelijking (17), die voor willekeurig gekozen variaties, ook al verdwijnen zij niet aan de grens van S, geldt, gaat nu wegens (18) over in

$$\delta L + \Sigma(a) K_a \delta x_a = - \Sigma(ab) \frac{\partial}{\partial x_b}\left(\frac{u_a}{P}\chi_{ab}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

§ 6. Wij kunnen hieruit de „impuls-energie-vergelijkingen" afleiden.

Te dien einde nemen wij aan dat slechts één der vier variaties δx_a van 0 verschillend is; aan die eene, stel δx_c, kennen wij een *standvastige* waarde toe. Dan is blijkens (14) voor elke waarde van a die niet $= c$ is,

$$\chi_{ac} = - w_a \delta x_c, \quad \chi_{ca} = w_a \delta x_c, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

terwijl alle χ's die niet een index c hebben, verdwijnen.

Voor het tweede lid van (20) vindt men nu — men stelle eerst $b = c$, en vervolgens $a = c$, bij dit laatste tevens b door a vervangende —

$$\Sigma(a) \frac{\partial}{\partial x_c}\left(\frac{u_a w_a}{P}\right) \delta x_c - \Sigma(a) \frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{u_c w_a}{P}\right) \delta x_c \, .$$ [2])

---

[1]) Men verwissele eerst in den term

$$- \Sigma(ab) w_a \delta x_b \frac{\partial}{\partial x_b}\left(\frac{u_a}{P}\right)$$

de indices a en b.

[2]) De omstandigheid dat (21) niet doorgaat voor $a = c$, zou er toe leiden, thans in de beide sommen de waarde $a = c$ uit te sluiten. Men kan echter van die beperking afzien, omdat de twee termen die men dan te veel neerschrijft, elkaar opheffen.

Daar nu wegens (15) en (16)

$$\Sigma(a) \frac{u_a w_a}{P} = P = -\mathrm{L}$$

is, gaat (20) over in

$$\delta \mathrm{L} + K_c \delta x_c = -\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c} \delta x_c - \Sigma(a) \frac{\partial}{\partial x_a} \left(\frac{u_c w_a}{P} \right) \delta x_c \quad . \quad . \quad (22)$$

Wij moeten nu nog de waarde van $\delta \mathrm{L}$ aangeven. Wij hebben het materieele stelsel met zijn bewegingstoestand in de richting van de coördinaat x_c over een afstand δx_c verschoven. Hadden wij het gravitatieveld in deze verschuiving doen deelen, dan zou $\delta \mathrm{L} = -\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c} \delta x_c$ zijn geweest. Daar wij echter het gravitatieveld onveranderd hebben gelaten, moeten wij in deze laatste uitdrukking $\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}$ verminderen met $\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w$, waarbij de index w beteekent dat bij de differentiatie de grootheden w_a als constant worden beschouwd en alleen met de veranderlijkheid der coëfficienten g_{ab} rekening wordt gehouden. Derhalve is

$$\delta \mathrm{L} = \left\{ -\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c} + \left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w \right\} \delta x_c .$$

Substitueert men dit in (22) en stelt men bovendien

$$\frac{u_c\, w_a}{P} = T_{ac}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

dan vindt men

$$K_c + \left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_c}\right)_w = -\Sigma\,(a) \frac{\partial T_{ac}}{\partial x_a} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De eerste drie dezer vergelijkingen ($c = 1, 2, 3$) hebben op de hoeveelheden van beweging betrekking; de vierde ($c = 4$) is de energievergelijking. Daar wij de beteekenis van $K_1, \ldots K_4$ reeds kennen, ligt het voor de hand, hoe wij de andere grootheden moeten opvatten. De spanningscomponenten X_x, X_y, X_z, Y_x, enz. zijn T_{11}, T_{21}, T_{31}, T_{12}, enz., de componenten der hoeveelheid van beweging per volume-eenheid $-T_{41}, -T_{42}, -T_{43}$, de componenten van den energiestroom T_{14}, T_{24}, T_{34}. Verder is T_{44} de energie per volume-eenheid. De grootheden

$$\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_1}\right)_w , \quad \left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_2}\right)_w , \quad \left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial x_3}\right)_w$$

zijn de hoeveelheden van beweging, die het gravitatieveld per tijdseenheid en per volume-eenheid aan het materieele stelsel geeft,

terwijl de energie die het daaraan meedeelt, door $-\left(\frac{\partial L}{\partial x_4}\right)_w$ bepaald wordt.

Een electromagnetisch stelsel in het gravitatieveld.

§ 7. Wij stellen ons ladingen voor, die zich onder den invloed van uitwendige krachten in het gravitatieveld bewegen; wij hebben de beweging dezer ladingen en het electromagnetische veld dat er bij behoort te bepalen. De dichtheid ϱ der lading beschouwen wij als een doorloopende functie der coördinaten; de kracht per volume-eenheid noemen wij K en de snelheid van een punt der lading v. Ook voeren wij weder de notatie (10) in.

In de theorie van EINSTEIN wordt het electromagnetische veld bepaald door twee viertallen van vergelijkingen, die aan bekende vergelijkingen der electronentheorie beantwoorden. Van die viertallen nemen wij het eene aan als wiskundige beschrijving van het stelsel waarop wij het beginsel van HAMILTON zullen toepassen; het tweede viertal zullen wij door die toepassing vinden.

De bedoelde grondvergelijkingen kunnen wij schrijven in den vorm

$$\Sigma(b)\frac{\partial \psi_{ab}}{\partial x_b} = w_a \quad \dots\dots\dots \quad (25)$$

De in het eerste lid voorkomende grootheden ψ_{ab}[1]) zijn onderworpen aan

$$\psi_{aa} = 0, \qquad \psi_{ba} = -\psi_{ab} \quad \dots\dots \quad (26)$$

en vertegenwoordigen dus 6 van elkaar onafhankelijke getalwaarden. Deze zijn niet anders dan de componenten van de electrische kracht E en de magnetische kracht H, en wel is

$$\left.\begin{array}{lll} \psi_{41} = \mathsf{E}_x, & \psi_{42} = \mathsf{E}_y, & \psi_{43} = \mathsf{E}_z, \\ \psi_{23} = \mathsf{H}_x, & \psi_{31} = \mathsf{H}_y, & \psi_{12} = \mathsf{H}_z. \end{array}\right\} \quad \dots \quad (27)$$

Hieruit blijkt dat de eerste drie formules het verband tusschen het magnetische veld en den electrischen stroom uitdrukken, en dat de vierde aangeeft hoe het electrische veld met de lading samenhangt.

Bij overgang tot een ander coördinatenstelsel heeft men voor w_a de transformatieformules

$$w'_a = |p|\,\Sigma(b)\,\pi_{ba}\,w_b,$$

---

[1]) De grootheden ψ_{ab} zijn met de componenten φ_{ab} van den door EINSTEIN ingevoerden tensor verbonden door de betrekkingen $\psi_{ab} = \sqrt{-g}\,.\,\varphi_{ab}$

die men gemakkelijk kan afleiden, terwijl voor ψ_{ab} wordt aangenomen

$$\psi'_{ab} = |p| \sum (cd) \pi_{ca} \pi_{db} \psi_{cd}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Uit een en ander volgt de covariantie der vergelijkingen (25) voor elke verandering van coördinatenstelsel.

§ 8. Naast ψ_{ab} zullen wij nu nog zekere andere grootheden $\overline{\psi}_{ab}$ invoeren, die wij bepalen door

$$\overline{\psi}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{-g}} \sum (cd)\, g_{ca}\, g_{db}\, \psi_{cd}\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

of met het oog op (26),

$$\overline{\psi}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{-g}} \sum (\overline{cd})\, (g_{ca}\, g_{db} - g_{da}\, g_{cb})\, \psi_{cd}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

in welke laatste vergelijking de streep boven *cd* beteekent dat bij het sommeeren elke combinatie van twee getallen slechts eenmaal moet genomen worden.

Uit de definitie volgt

$$\overline{\psi}_{aa} = 0,\ \overline{\psi}_{ba} = -\overline{\psi}_{ab}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

en men vindt door omkeering[1])

$$\psi_{ab} = \sqrt{-g} \sum (cd)\, \gamma_{ac}\, \gamma_{bd}\, \overline{\psi}_{cd} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

---

[1]) Uit de definitie der grootheden γ (§ 3) volgt

$$\sum (a)\, g_{ab}\, \gamma_{ab} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

en voor $b \neq c$

$$\sum (a)\, g_{ab}\, \gamma_{ac} = 0, \text{ of } \sum (a)\, g_{ba}\, \gamma_{ca} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

Men heeft nu, als men voor $\overline{\psi}_{cd}$ een uitdrukking als (29), met andere letters voor de indices substitueert,

$$\sqrt{-g} \sum (cd)\, \gamma_{ac}\, \gamma_{bd}\, \overline{\psi}_{cd} = \sum (cdef)\, \gamma_{ac}\, \gamma_{bd}\, g_{ec}\, g_{fd}\, \psi_{ef} = \sum (df)\, \gamma_{bd}\, g_{fd}\, \psi_{af} = \psi_{ab}.$$

De laatste twee stappen in deze herleiding, die op (α) en (β) berusten, zullen geen verdere toelichting behoeven.

Op een dergelijke wijze kan men (verg. de volgende noten) in menig ander geval te werk gaan, waarbij men zich ook van de met (α) en (β) overeenkomende betrekkingen $\Sigma\, (a)\, p_{ba}\, \pi_{ba} = 1$, en $\Sigma\, (a)\, p_{ba}\, \pi_{ca} = 0$, de laatste voor $b \neq c$, kan bedienen.

Wij voegen hier nog bij de transformatieformule voor $\overline{\psi}_{ab}$, die uit (28) kan worden afgeleid [1]),

$$\overline{\psi}'_{ab} = \Sigma\,(cd)\, p_{ca}\, p_{db}\, \overline{\psi}_{cd} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (33)$$

§ 9. Wij vestigen nu de aandacht op de 6 grootheden (27), die wij in het bijzonder „de grootheden ψ" zullen noemen, en op de overeenkomstige grootheden $\overline{\psi}$, nl. $\overline{\psi}_{41}, \ldots \overline{\psi}_{12}$.

Blijkens (30) zijn deze laatste homogene en lineaire functien van de eerste, en daar nu (wegens (5)) de coëfficient van ψ_{cd} in $\overline{\psi}_{ab}$ gelijk is aan den coëfficient van ψ_{ab} in $\overline{\psi}_{cd}$, bestaat er een homogene quadratische functie L van $\psi_{41}, \ldots \psi_{12}$, die naar deze grootheden gedifferentieerd, $\overline{\psi}_{41}, \ldots \overline{\psi}_{12}$ oplevert. Dus:

$$\frac{\partial L}{\partial \psi_{ab}} = \overline{\psi}_{ab}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (34)$$

terwijl wij kunnen stellen

$$L = \tfrac{1}{2}\, \Sigma(ab)\, \psi_{ab}\, \overline{\psi}_{ab} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (35)$$

Wanneer er, zooals in (34), sprake is van differentiaalquotienten van L, is het de bedoeling dat L als een quadratische functie van de grootheden ψ wordt opgevat.

De grootheid L kan nu dezelfde rol spelen als de door dezelfde letter voorgestelde grootheid in §§ 4—6. Ook nu weer is bij invoering van nieuwe coördinaten $L dS$ invariant. [2])

---

[1]) Gaat men uit van de met (29) overeenkomende vergelijking voor $\overline{\psi}'_{ab}$ en maakt men gebruik van (7) en (28), bedenkende dat $\sqrt{-g'} = |p| \sqrt{-g}$ is, dan vindt men

$$\overline{\psi}'_{ab} = \frac{1}{\sqrt{-g'}}\, \Sigma\,(cd)\, g'_{ca}\, g'_{db}\, \psi'_{cd} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{-g}}\, \Sigma\,(c\,d\,e\,f\,h\,i\,j\,k)\, p_{ec}\, p_{fa}\, p_{hd}\, p_{ib}\, \pi_{jc}\, \pi_{kd}\, g_{ef}\, g_{hi}\, \psi_{jk}.$$

Dit kan men in twee stappen (verg. de vorige noot) herleiden tot

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\, \Sigma\,(e\,f\,h\,i)\, p_{fa}\, p_{ib}\, g_{ef}\, g_{hi}\, \psi_{eh}.$$

Op deze wijze kan men verder gaan als men eerst met behulp van (32) ψ_{eh} in $\overline{\psi}_{lm}$ uitdrukt.

[2]) In plaats van (35) kan men schrijven $L = \frac{1}{4}\Sigma(ab)\, \psi_{ab}\, \overline{\psi}_{ab}$ en men heeft nu, op grond van (28) en (33)

$$L' = \tfrac{1}{4}\, \Sigma\,(ab)\, \psi'_{ab}\, \overline{\psi}'_{ab} = \tfrac{1}{4}\, |p|\; \Sigma\,(abcdef)\, \pi_{ca}\, \pi_{db}\, p_{ea}\, p_{fb}\, \psi_{cd}\, \overline{\psi}_{ef} =$$

$$= \tfrac{1}{4}\, |p|\, \Sigma\,(cd)\, \psi_{cd}\, \overline{\psi}_{cd} = |p|\, L,$$

terwijl

$$|p|\, dS' = dS$$

is.

§ 10. Wij bepalen een gevarieerden toestand, wat de beweging der electrische ladingen betreft, door de grootheden δx_a, en varieeren ook de grootheden ψ_{ab} voor zoover de betrekkingen (25) en (26) het toelaten. De mogelijke variaties $\delta\psi_{ab}$ kunnen worden uitgedrukt in δx_a en vier andere oneindig kleine grootheden q_a, die wij aanstonds zullen invoeren, en wij stellen nu de voorwaarde dat de vergelijking (12) zal gelden als wij, bij onveranderd gelaten gravitatieveld, voor δx_a, q_a willekeurige doorloopende functien der coördinaten nemen, die aan de grens van het integratiegebied verdwijnen. Onder δw_a, $\delta\psi_{ab}$, δL zullen wij de variaties in een vastgehouden punt van dat gebied verstaan.

De variaties δw_a worden weer door (13) en (14) bepaald, terwijl uit (26) en (25) volgt

$$\delta\psi_{aa} = 0,\ \delta\psi_{ba} = -\delta\psi_{ab},\ \Sigma(b)\frac{\partial\delta\psi_{ab}}{\partial x_b} = \delta w_a = \Sigma(b)\frac{\partial\chi_{ab}}{\partial x_b}.$$

Stelt men dus

$$\delta\psi_{ab} = \chi_{ab} + \vartheta_{ab}, \qquad (36)$$

dan moet

$$\vartheta_{aa} = 0,\ \vartheta_{ba} = -\vartheta_{ab},\ \Sigma(b)\frac{\partial\vartheta_{ab}}{\partial x_b} = 0$$

zijn.

Men kan bewijzen dat grootheden ϑ_{ab} die hieraan voldoen, door de formules

$$\vartheta_{ab} = \frac{\partial q_{b'}}{\partial x_{a'}} - \frac{\partial q_{a'}}{\partial x_{b'}}\ (a \neq b) \qquad (37)$$

kunnen worden uitgedrukt in vier grootheden q_a. De bedoeling van de notatie is dat, als voor a en b twee van de getallen 1, 2, 3, 4 zijn gekozen, a' en b' de twee andere getallen zijn. Welk daarvan voor a' en welk voor b' moet worden genomen, stellen wij vast door den regel dat de volgorde a, b, a', b' door een even aantal verwisselingen, telkens van twee cijfers, uit de volgorde 1, 2, 3, 4 ontstaat.

§ 11. Uit (34), (36) en (37) volgt

$$\delta L + \Sigma(a)\, K_a\, \delta x_a = \Sigma(\overline{ab})\, \overline{\psi}_{ab}\left(\frac{\partial q_{b'}}{\partial x_{a'}} - \frac{\partial q_{a'}}{\partial x_{b'}}\right) + $$

$$+ \Sigma(\overline{ab})\, \overline{\psi}_{ab}\, \chi_{ab} + \Sigma(a)\, K_a \delta x_a \qquad (38)$$

Om den eersten term in het tweede lid te herleiden verdient het aanbeveling voor de grootheden $\overline{\psi}_{ab}$ nog een andere notatie in te voeren. Wij stellen nl.

$$\overline{\psi_{ab}} = \psi^*_{a'b'},$$

hetgeen medebrengt dat

$$\psi^*_{ba} = -\psi^*_{ab}$$

is, en wat wij aanvullen door

$$\psi^*_{aa} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

te stellen [1]).

De bedoelde term wordt dan

$$\Sigma\,(\overline{ab})\,\psi^*_{a'b'}\left(\frac{\partial q_{b'}}{\partial x_{a'}} - \frac{\partial q_{a'}}{\partial x_{b'}}\right) = \Sigma\,(\overline{ab})\,\psi^*_{ab}\left(\frac{\partial q_b}{\partial x_a} - \frac{\partial q_a}{\partial x_b}\right) =$$

$$= \tfrac{1}{2}\,\Sigma\,(ab)\,\psi^*_{ab}\left(\frac{\partial q_b}{\partial x_a} - \frac{\partial q_a}{\partial x_b}\right) = -\,\Sigma\,(ab)\,\psi^*_{ab}\,\frac{\partial q_a}{\partial x_b} =$$

$$= -\,\Sigma\,(ab)\,\frac{\partial(\psi^*_{ab}\,q_a)}{\partial x_b} + \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial \psi^*_{ab}}{\partial x_b}\,q_a\,,$$

zoodat (38), als men ook van (14) gebruik maakt, overgaat in

$$\delta L + \Sigma\,(a)\,K_a\,\delta x_a = -\,\Sigma\,(ab)\,\frac{\partial(\psi^*_{ab}\,q_a)}{\partial x_b} + \Sigma\,(ab)\,\frac{\partial \psi^*_{ab}}{\partial x_b}\,q_a +$$

$$+\,\Sigma\,(ab)\,\overline{\psi_{ab}}\,w_b\,\delta x_a + \Sigma\,(a)\,K_a\,\delta x_a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

waarbij in aanmerking is genomen dat

$$\Sigma\,(\overline{ab})\,\overline{\psi_{ab}}\,(w_b\,\delta x_a - w_a\,\delta x_b) = \Sigma\,(ab)\,\overline{\psi_{ab}}\,w_b\,\delta x_a$$

is.

Vermenigvuldigt men (40) met dS en integreert men over het gebied S, dan valt de eerste term in het tweede lid weg, en de stelling (12) eischt dus dat in de daaropvolgende termen de coëfficient van elke q_a en van elke δx_a 0 moet zijn. Derhalve:

$$\Sigma\,(b)\,\frac{\partial \psi^*_{ab}}{\partial x_b} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

en

$$K_a = -\,\Sigma\,(b)\,\overline{\psi_{ab}}\,w_b\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

tengevolge waarvan (40) overgaat in

$$\delta L + \Sigma\,(a)\,K_a\,\delta x_a = -\,\Sigma\,(ab)\,\frac{\partial(\psi^*_{ab}\,q_a)}{\partial x_b}\,. \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

In (41) hebben wij het tweede viertal der electromagnetische vergelijkingen, terwijl (42) ons de krachten leert kennen, die het veld op de ladingen uitoefent. Men ziet dat (42) in overeenstemming is met (19) (nl. wegens (31)).

---

[1]) De grootheden ψ^*_{ab} hangen met de door Einstein ingevoerde φ^*_{ab} samen door de betrekking $\psi^*_{ab} = \sqrt{-g}\,.\,\varphi^*_{ab}$.

§ 12. Om ook de impuls-energievergelijkingen af te leiden, gaan wij te werk als in § 6. Terwijl wij het gravitatieveld onveranderd laten, verschuiven wij het electromagnetische stelsel, d. w. z. de waarden van w_a en ψ_{ab}, in de richting van een der coördinaten, stel van x_c, over een afstand die door de standvastige variatie δx_c bepaald is, zoodat

$$\delta \psi_{ab} = - \frac{\partial \psi_{ab}}{\partial x_c} \delta x_c$$

wordt. Uit (36), (14) en (37) volgt wat dan voor de grootheden q_a moet genomen worden. Men moet stellen [1]) $q_c = 0$ en voor $a \neq c$

$$q_a = \psi_{a'c'} \delta x_c .$$

Voor δL moet men stellen (verg. § 6))

$$\left\{ - \frac{\partial L}{\partial x_c} + \left(\frac{\partial L}{\partial x_c} \right)_\psi \right\} \delta x_c ,$$

waar de index ψ bij het eene differentiaalquotient te kennen geeft dat alleen met de veranderlijkheid der van g_{ab} afhankelijke coëfficienten in de quadratische functie L rekening moet worden gehouden. De vergelijking die men ten slotte uit (43) voor de krachtcomponent K_c vindt, kan gebracht worden in den vorm

$$K_c + \left(\frac{\partial L}{\partial x_c} \right)_\psi = - \Sigma (b) \frac{\partial T_{bc}}{\partial x_b}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin

$$T_{cc} = - L + \underset{a \neq c}{\Sigma} (a) \psi^*_{ac} \psi_{a'c'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

en voor $b \neq c$

$$T_{bc} = \underset{a \neq c}{\Sigma} (a) \psi^*_{ab} \psi_{a'c'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

is.

De vergelijkingen (44) komen geheel met (24) overeen. De grootheden T hebben dezelfde beteekenis als in deze laatste formules en de invloed van het gravitatieveld wordt door $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c} \right)_\psi$ op dezelfde wijze aangegeven als vroeger door $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c} \right)_w$.

Wij merken nog op dat de som in (45) uit drie en die in (46) (wegens (39)) uit twee termen bestaat.

Neemt men (35) in aanmerking, dan vindt men uit (45) b.v.

$$T_{11} = \tfrac{1}{2} (\psi_{43}\overline{\psi}_{43} + \psi_{42}\overline{\psi}_{42} - \psi_{41}\overline{\psi}_{41} + \psi_{23}\overline{\psi}_{23} - \psi_{31}\overline{\psi}_{31} - \psi_{12}\overline{\psi}_{12}),$$

terwijl uit (46) volgt

$$T_{12} = \psi_{31}\overline{\psi}_{23} - \psi_{41}\overline{\psi}_{42} .$$

[1]) Om dit in te zien moet men de vergelijkingen (25) in aanmerking nemen.

De differentiaalvergelijkingen van het gravitatieveld.

§ 13. Ook de vergelijkingen die bij een gegeven materieel of electromagnetisch stelsel het daardoor teweeggebrachte gravitatieveld bepalen, kunnen uit een variatiestelling worden afgeleid. Den weg daartoe heeft EINSTEIN in zijn laatste verhandeling gebaand door de invoering der grootheid die hij met H aanduidt, en die een functie van de grootheden g_{ab} en hun differentiaalquotienten is, zonder verder iets te bevatten, dat op het materieele of electromagnetische stelsel betrekking heeft. Men heeft nu slechts in het eerste lid der vergelijking (12) een van die grootheid afhankelijken term toe te voegen. Wij schrijven daarvoor

$$\frac{1}{\varkappa}\int Q dS,$$

waarin $\varkappa$ een universeele constante is, terwijl Q is wat EINSTEIN $H\sqrt{-g}$ noemt, met hetzelfde of het tegengestelde teeken[1]), en stellen nu de voorwaarde dat

$$\delta\int \mathrm{L} dS + \frac{1}{\varkappa}\,\delta\int Q dS + \int \Sigma(a) K_a \delta x_a \,.\, dS = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

zal zijn, niet alleen voor de vroeger beschouwde variaties, maar ook voor variaties van het gravitatieveld, bepaald door δg_{ab}, indien ook deze aan de grens van het integratiegebied verdwijnen.

Om nu

$$\delta \mathrm{L} + \frac{1}{\varkappa}\,\delta Q + \Sigma(a) K_a \delta x_a$$

te krijgen, moeten wij aan het tweede lid van (17) of (40) toevoegen, vooreerst de verandering van L die uit de variatie der grootheden g voortvloeit, d. w. z.:

$$\Sigma(\overline{ab})\,\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial g_{ab}}\,\delta g_{ab},$$

en ten tweede, met $\frac{1}{\varkappa}$ vermenigvuldigd, de verandering van Q. Deze laatste is, wanneer men $\frac{\partial g_{ab}}{\partial x_e}$ door $g_{ab,e}$ voorstelt,

$$\Sigma(\overline{ab})\,\frac{\partial Q}{\partial g_{ab}}\,\delta g_{ab} + \Sigma\,(\overline{ab}\,e)\,\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,c}}\,\delta g_{ab,c}.$$

Daar

$$\delta g_{ab,e} = \frac{\partial \delta g_{ab}}{\partial x_e}$$

[1]) Ik heb nog niet nagegaan wat men hier kiezen moet om volledige overeenstemming met de formules van EINSTEIN te verkrijgen.

is, kan men den laatsten term vervangen door

$$\Sigma(\overline{ab}\, e)\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\,\delta g_{ab}\right)-\Sigma(\overline{ab}\, e)\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\right)\delta g_{ab}.$$

§ 14. De verdere gang der redeneering is nu dezelfde voor het materieele en voor het electromagnetische stelsel, zoodat wij ons tot dit laatste kunnen bepalen. Daar de in § 11 getrokken besluiten klaarblijkelijk blijven gelden, kunnen wij uitgaan van de vergelijking die wij vinden door de nieuwe termen aan (43) toe te voegen. Wij hebben dus

$$\delta L+\frac{1}{\varkappa}\delta Q+\Sigma(a)K_a\delta x_a=-\Sigma(ab)\frac{\partial(\psi^*_{ab}q_a)}{\partial x_b}+\frac{1}{\varkappa}\Sigma(\overline{abe})\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\,\delta g_{ab}\right)+$$
$$+\Sigma(\overline{ab})\left(\frac{\partial L}{\partial g_{ab}}+\frac{1}{\varkappa}\frac{\partial Q}{\partial g_{ab}}\right)\delta g_{ab}-\frac{1}{\varkappa}\Sigma(\overline{abe})\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\right)\delta g_{ab}\quad . \;.\; . \quad (48)$$

Bij integratie over S verdwijnen hier de eerste twee termen in het tweede lid. In de daarop volgende termen moet de coëfficient van elke δg_{ab} 0 zijn, zoodat wij vinden

$$\frac{\partial Q}{\partial g_{ab}}-\Sigma(e)\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\right)=-\varkappa\frac{\partial L}{\partial g_{ab}}\quad . \;.\; .\; .\; . \quad (49)$$

Dit zijn de gezochte differentiaalvergelijkingen. Tevens gaat (48) over in

$$\delta L+\frac{1}{\varkappa}\delta Q+\Sigma(a)K_a\delta x_a=-\Sigma(ab)\frac{\partial(\psi^*_{ab}q_a)}{\partial x_b}+\frac{1}{\varkappa}\Sigma(\overline{abe})\frac{\partial}{\partial x_e}\left(\frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}}\,\delta g_{ab}\right)\quad (50)$$

§ 15. Wij kunnen ten slotte hieruit de impuls-energievergelijkingen voor het gravitatieveld afleiden. Daartoe geven wij *alleen* aan dit veld een virtueele verplaatsing δx_c (verg. § § 6 en 12). Wij stellen dus $\delta x_a=0$, $q_a=0$,

$$\delta g_{ab}=-g_{ab,c}\,\delta x_c.$$

Klaarblijkelijk is

$$\delta Q=-\frac{\partial Q}{\partial x_c}\,\delta x_c$$

en (verg. § 12)

$$\delta L=-\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_\psi\delta x_c.$$

Na deze waarden in (50) gesubstitueerd te hebben, kunnen wij daaruit de waarde van $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_\psi$ afleiden.

Stelt men

$$T^g_{cc} = -\frac{1}{\varkappa} Q - \frac{1}{\varkappa} \Sigma (\overline{ab}) \frac{\partial Q}{\partial g_{ab,c}} g_{ab,c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

en voor $e \neq c$

$$T^g_{ec} = -\frac{1}{\varkappa} \Sigma (\overline{ab}) \frac{\partial Q}{\partial g_{ab,e}} g_{ab,c}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

dan neemt de uitkomst den volgenden vorm aan:

$$-\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_\psi = -\Sigma (e) \frac{\partial T^g_{ec}}{\partial x_e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

Uit de vroeger aangegeven beteekenis van $\left(\frac{\partial L}{\partial x_c}\right)_\psi$ volgt dat de grootheden T^g_{ab} voor het gravitatieveld hetzelfde beteekenen als de grootheden T_{ab} voor het electromagnetische veld (spanningscomponenten, hoeveelheden van beweging enz.). De index g wijst er op dat T^g_{ab} bij het gravitatieveld behoort.

Door bij (53) de vergelijkingen (44) op te tellen, in welke wij eerst b door e vervangen, krijgen wij

$$K_c = -\Sigma (e) \frac{\partial T^t_{ec}}{\partial x_e}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

waarin

$$T^t_{ec} = T_{ec} + T^g_{ec}$$

gesteld is. De grootheden T^t_{ec} bepalen de *totale* spanningscomponenten enz. in het stelsel en de vergelijkingen drukken uit dat, bij afwezigheid van uitwendige krachten, de hoeveelheid van beweging en de energie die alles samengenomen bestaan, onveranderd blijven.

Het verdient opmerking dat men de vergelijkingen (54) onmiddellijk kan verkrijgen door de formule (50) toe te passen op het geval van een virtueele verschuiving δx_c, waaraan zoowel het electromagnetische stelsel als het gravitatieveld deelnemen.

Om nu ten slotte de differentiaalvergelijkingen van het gravitatieveld en de daaruit afgeleide formules geheel aan de door Einstein opgestelde te doen beantwoorden, behoeft men slechts voor de in Q voorkomende grootheid H de door hem gekozen functie te nemen.

§ 16. De in het bovenstaande afgeleide vergelijkingen komen, al is de vorm veelal verschillend, met die van Einstein overeen. Wat de covariantie betreft, deze bestaat voor de vergelijkingen (18), (24), (41), (42) en (44) tegenover elke verandering van coördinatenstelsel; dit volgt onmiddellijk uit de omstandigheid dat LdS een invariante

is. Daarentegen bestaat bij de formules (49), (53) en (54) slechts een beperkte covariantie; men moet zich hier bepalen tot de bij het zwaartekrachtsveld passende coördinatenstelsels, die EINSTEIN onlangs beschouwd heeft. Dat echter, zoo men hierbij blijft, (49), (53) en (54) covariant zijn, volgt uit de door EINSTEIN met behulp van een vernuftigen kunstgreep bewezen invariantie van $\delta \int H dS$.

Bij de rondvraag verzoekt de Heer C. A. PEKELHARING voor zich en voor zijne medecommissieleden, de Heeren W. EINTHOVEN en L. BOLK, décharge van de opdracht, hun in de buitengewone vergadering dezer Afdeeling van 25 Maart 1911 gedaan om met de leden der letterkundige Afdeeling, de Heeren P. J. BLOK en J. VERDAM, toezicht te houden op de werkzaamheden van Dr. A. GEYL, die, gesteund door eene Rijkstoelage, bouwstoffen zou verzamelen voor eene geschiedenis der geneeskunde in Nederland.

Dr. GEYL overleed in 't laatst van 't vorige jaar en ter voortzetting van zijn arbeid werd geen ander aangewezen, zoodat thans de commissie van toezicht, wegens gebrek aan object, geen reden van bestaan meer heeft.

Op grond hiervan stelt de Voorzitter voor het verzoek in te willigen en de gevraagde décharge te verleenen onder dankzegging voor de door de commissie bewezen diensten. Aldus wordt besloten.

Aan de commissieleden uit de letterkundige Afdeeling werd in de Januari-vergadering dier Afdeeling door haar Voorzitter om dezelfde reden décharge verleend.

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer ERNST COHEN ten geschenke aan een exemplaar van het 3e Deel der „*Tables annuelles de constantes et données numériques.*"

De vergadering wordt gesloten.

(12 Februari, 1915).

ERRATA.

In het Verslag der Vergadering van 31 October 1914, mededeeling van de Heeren W. H. KEESOM en KAMERLINGH ONNES:

p. 805 r. 20 v.o. leze men 18.98 in plaats van 15.98.

In het Verslag der Vergadering van 30 December 1914, mededeeling van de Heeren ERNST COHEN en G. DE BRUIN, dienen de volgende verbeteringen te worden aangebracht:

In § 10 moet vervallen het gedeelte na het woord *gegeven*.
In dezelfde § staat 70—80°; lees: 0°—90°.
§ 15 moet vervallen.
In de samenvatting 5 staat 70 en 80°; lees: 0° en 90°.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 27 Februari 1915.

DEEL XXIII.

Waarn. Voorzitter: de Heer D. J. KORTEWEG.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het praesidium wordt waargenomen door den Onder-Voorzitter, den Heer D. J. KORTEWEG, daar de Voorzitter, de Heer H. A. LORENTZ, verhinderd is aanwezig te zijn.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren H. A. LORENTZ, K. MARTIN en F. A. H. SCHREINEMAKERS dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche

Zaken dd. 6 Februari 1915 n°. 347 Afd. K. W., waarbij ter inzage gezonden worden twee aan den Minister door zijn ambtgenoot van Landbouw, Nijverheid en Handel gerichte missiven, een van den 6den Juni 1914 n°. 3580 Afd. Nijverheid met de vraag of gevolg te geven ware aan het verzoek van den Ingenieur-Directeur der Rijks-opsporing van delfstoffen om inzage te mogen nemen van het rapport, door de Geologische Commissie in de Kon. Akademie uitgebracht over de wenschelijkheid eener nieuwe uitgave van de geologische kaart van Nederland en over de wijze waarop daartoe te geraken is, aan welk verzoek intusschen werd voldaan en een van den 2den Februari 1915 n°. 694 Afd. Nijverheid ten geleide van een afschrift van het rapport met bijlagen van bovengenoemden Ingenieur-Directeur, wiens advies over deze aangelegenheid door den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel werd gevraagd.

De Minister zal gaarne, bij de terugzending der ter inzage gegeven missiven, van de wis- en natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie vernemen tot welke beschouwingen die stukken haar aanleiding hebben gegeven.

De Voorzitter heeft het dossier bereids in handen gesteld van de leden der Geologische Commissie in de Akademie met verzoek omtrent de vraag des Ministers te prae-adviseeren.

3°. Eene missive van denzelfden Minister dd. 12 Februari 1915 n°. 403[3] Afd. K. W. met bericht dat bij zijne beschikking van dienzelfden datum n°. 403[1] Afd. K. W. aan Mejuffrouw Cath. P. Sluiter te Amsterdam ook voor het jaar 1915 eene Rijkstoelage van *f* 700 is verleend ter uitzending naar het Botanisch Station te Buitenzorg, welk bedrag haar eerlang zal worden uitbetaald.

Aangenomen voor kennisgeving.

4°. Een schrijven dd. 26 Februari 1915 van den waarnemenden Secretaris der Geologische Commissie in de Kon. Akademie, den Heer G. A. F. Molengraaff, met bericht dat door het overlijden van den Secretaris dier Commissie, den Heer H. E. de Bruijn, het Jaarverslag niet in de Februari-vergadering maar eerst in de Maart-vergadering der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Kon. Akademie zal kunnen worden uitgebracht.

Aangenomen voor kennisgeving.

5°. Een schrijven van den Heer B. R. de Bruijn te Hoorn, kennis gevende van het overlijden op 7 Februari ll. te 's-Gravenhage van zijn vader, wijlen het rustend lid der Akademie, den Heer H. E. de Bruijn.

Deze kennisgeving werd beantwoord met een brief van rouwbeklag.

Naar aanleiding van dit overlijden zegt de waarnemende Voorzitter:

Mijne Heeren.

Ik verzoek Uwe aandacht voor de woorden door onzen Voorzitter, die voornemens was ze hier zelve uit te spreken, gewijd aan de nagedachtenis van ons medelid DE BRUYN.

Sedert onze laatste vergadering hebben wij het verlies te betreuren van

HENDRIK ELIAS DE BRUYN,

een man, dien wij waardeerden als een der voortreffelijkste vertegenwoordigers van de ingenieurs-wetenschap en dien wij het een voorrecht achtten onder onze leden te tellen. Hij kon op een lang en welbesteed leven van werk en studie terugzien.

Den 8sten Mei 1841 te 's-Gravenhage geboren, werd hij reeds in 1860 als surnumerair bij den Waterstaat geplaatst, in welken tak van dienst hij al spoedig blijk gaf van vernuft en oorspronkelijkheid. Zoo wist hij belangrijke verbeteringen in den sluizenbouw te brengen en bij de oeverbeveiliging van Zeeland een nieuw stelsel in te voeren, waaraan wel reeds door anderen was gedacht, maar dat nog niet tot toepassing was gekomen. Het is het zoogenaamde „stelsel der vaste punten", hierin bestaande dat de verdediging zich niet uitstrekt over den geheelen aan den stroom blootgestelden oever, doch zich bepaalt tot het versterken van enkele op niet te grooten afstand van elkaar gelegen punten. Men is deze werkwijze, ook na DE BRUYN's vertrek uit Zeeland, met groot voordeel blijven volgen. De goede uitkomsten die men ermede verkregen heeft, worden door deskundige beoordeelaars voor een groot deel

toegeschreven aan zijn helder inzicht omtrent de plaatsen waar oeverafschuivingen al of niet verwacht kunnen worden.

Na in 1888 tot hoofdingenieur benoemd te zijn zag DE BRUYN zich een omvangrijken werkkring opgedragen, die geheel in overeenstemming was met zijne neigingen en talenten. Tot 1906, toen hij als hoofdingenieur-directeur van den Waterstaat aftrad, rustte op hem de zorg voor de vervaardiging van de waterstaatskaart en de rivierkaarten, voor de opnemingen, waterpassingen en andere waarnemingen waarop deze kaarten berusten, voor de verzameling van waterstanden langs de kust en in de rivieren, voor de beredeneerde tienjaarlijksche overzichten dier verzameling, het onderzoek naar den loop van het grondwater en het bedrag der verdamping uit den bodem, en eindelijk voor de samenstelling van getijtafels.

Door de aan zijn ambt verbonden werkzaamheden en de onderzoekingen die zich daarbij aansloten heeft DE BRUYN in hooge mate tot vermeerdering der hydrographische kennis van ons land bijgedragen. Zijn gezag op dit gebied was algemeen erkend en van vele zijden werd zijne voorlichting op prijs gesteld. Hij was lid van de internationale commissie voor de afwatering van Vlaanderen, van de commissie tot verzameling van gegevens betreffende de hydrologische gesteldheid van den bodem van Nederland, van de commissiën tot onderzoek van een gedeeltelijke indijking der Lauwerzee, en van die tot onderzoek van een verbeterde afstrooming van het boezemwater in Friesland en Groningen. In deze laatste speelde hij, dank zij zijne plaatselijke kennis, een voorname rol en bij de thans in uitvoering zijnde plannen tot verbetering van den waterstand in Friesland is de richting gevolgd, waarin DE BRUYN zich die verbetering had voorgesteld.

Over vraagstukken van drinkwatervoorziening werd hij door menige gemeente, in de eerste plaats door de hoofdstad geraadpleegd, terwijl het bestuur zijner woonplaats, 's Gravenhage, herhaaldelijk in het algemeen belang een beroep op zijne rijke ervaring deed. De bevredigende oplossing van het vraagstuk der loozing door het Haagsche

ververschingskanaal gedurende de zomermaanden was aan het door hem met BERNELOT MOENS en BAKHUIS ROOZEBOOM in 1891 uitgebrachte advies te danken.

Hoe veelzijdig zijne kennis en belangstelling waren blijkt voorts uit zijne werkzaamheid als lid der Staatscommissie tot voorbereiding van maatregelen tegen verontreiniging van openbare wateren, als buitengewoon lid van den Centralen Gezondheidsraad en als lid van de commissie van deskundigen inzake de proefinstallatie voor biologische zuivering te Tilburg.

Een geliefkoosd onderwerp van studie was voor DE BRUYN de getijbeweging, waaraan hij twee uitgebreide, aan het Kon. Instituut van Ingenieurs medegedeelde verhandelingen heeft gewijd. In de eerste, van 1889, die het Instituut aanleiding gaf, hem de CONRAD's premie toe te kennen, behandelt hij de theorie van eb en vloed, en de tweede, van 1891, bevat een uitvoerig onderzoek over de voortplanting der getijgolven in het zuidelijk deel der Noordzee.

Van zijne publicatiën in het Tijdschrift van het Instituut sprekende moet ik ook melding maken van de in 1897 gehouden voordracht over de betrekking tusschen regenval, verdamping en waterafvoer. Op grond van de zeer volledige gegevens die omtrent Boheme beschikbaar waren, wordt hier in het bijzonder het verband tusschen den regenval en de verdamping bestudeerd.

Na DE BRUYN's verkiezing tot lid dezer Akademie in 1898 vindt men ook in het verslag onzer zittingen mededeelingen van zijne hand over de getijden en het grondwater. Ik herinner U ook aan zijne nota over de daling van den bodem van Nederland in de laatste jaren, en in het bijzonder aan zijne bemoeiïngen in onze geologische commissie, in welke hij sedert 1906 zitting had. In 1910 volgde hij van Bemmelen als secretaris der commissie op en hij bleef deze functie vervullen nadat hij het volgend jaar tot de rustende leden was overgegaan.

Ofschoon reeds ernstig ongesteld heeft hij zich groote inspanning getroost voor het mede uitwerken van het plan eener geologische kaart van Nederland en voor de voorbereiding

van het voorstel dat de geologische commissie in deze aangelegenheid in de vergadering van 30 Mei 1914 aan de Afdeeling gedaan heeft.

Zoo is DE BRUYN tot het laatste toe met ons blijven samenwerken. Wij brengen dankbare hulde aan zijne verdiensten en zullen zijne nagedachtenis in eere houden.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt, mede namens Mej. W. C. DE BAAT, een mededeeling aan over: „*Verbindingen van het arsenigzuuranhydrid*". I.

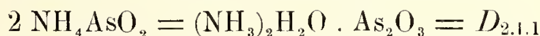
Het stelsel: $H_2O—As_2O_3—NH_3$ *bij* 30°.

Van de verschillende ammoniumarsenieten, die men zich van het H_3AsO_3, $H_4As_2O_5$ en $HAsO_2$ afgeleid kan denken, zijn $(NH_4)_4As_2O_5$ en NH_4AsO_2 als kristallen en $(NH_4)_3AsO_3$ als een dikvloeibare gele massa beschreven.

Wij hebben thans het stelsel $H_2O—As_2O_3—NH_3$ bij 30° onderzocht; hieruit blijkt dat bij 30° het zout NH_4AsO_2 optreedt, terwijl de mogelijkheid niet buitengesloten is dat er ook nog een zout van de samenstelling $NH_4H_2AsO_3$ bestaat.

In fig. 1 vindt men eene schematische voorstelling van de in dit stelsel bij 30° optredende evenwichten; met behulp van tabel I kan men de verschillende kurven nauwkeurig teekenen.

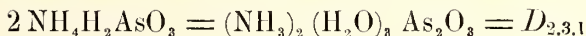
Het punt $D_{2.1.1.}$ stelt het NH_4AsO_2 voor; om de ligging van dit punt in den driehoek te vinden bedenke men dat:



$$2\,NH_4AsO_2 = (NH_3)_2H_2O\,.\,As_2O_3 = D_{2.1.1}$$

is; het zout NH_4AsO_2 bevat dus 13,6 °/₀ NH_3, 7,2 °/₀ H_2O en 79.2 °/₀ As_2O_3, zoodat de plaats van het punt $D_{2.1.1}$ bekend is.

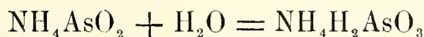
Het punt $D_{2.3.1}$ stelt het $NH_4H_2AsO_3$ voor; daar



$$2\,NH_4H_2AsO_3 = (NH_3)_2\,(H_2O)_3\,As_2O_3 = D_{2.3.1}$$

is, bevat dit zout 11.9 °/₀ NH_3, 18.9 °/₀ H_2O en 69.2 °/₀ As_2O_3.

Zet men de punten $D_{2.1.1}$ en $D_{2.3.1}$ in de figuur uit, dan blijkt dat zij met het hoekpunt W op eene rechte lijn liggen. Dat dit werkelijk het geval moet zijn volgt ook uit de vergelijking:



$$NH_4AsO_2 + H_2O = NH_4H_2AsO_3$$

waaruit blijkt dat het $NH_4H_2AsO_3$ beschouwd kan worden als uit NH_4AsO_2 en H_2O te bestaan.

Kurve *ab* stelt de oplossingen voor verzadigd met vast As_2O_3; deze complexen zijn gedurende ongeveer een maand bij 30° geschud. Het gebruikte As_2O was een uiterst fijn, meelachtig poeder; in elk der fleschjes brachten wij een weinig gesublimeerd As_2O_3 en een weinig As_2O_3, dat uit eene sterke, warme zoutzuuroplossing was omgekristalliseerd.

Punt *a* geeft de oplosbaarheid van het As_2O_3 in zuiver water aan; zooals uit tabel I blijkt vonden wij hiervoor 2.26 °/₀; BRUNER en TOLLOCZKO vonden dat bij 25° en 39,8° in 100 Gr. water 2.03

en 2.93 Gr. As_2O_3 oplossen. Uit de restanalysen blijkt dat de vaste phase geen hydraat, maar het anhydrische As_2O_3 is.

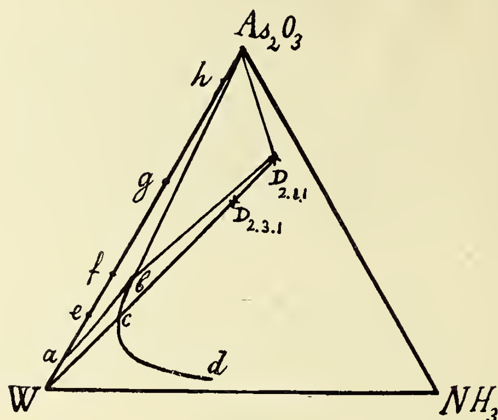


Fig. 1.

Kurve *bcd* stelt de oplossingen voor verzadigd met $D_{2.1.1} = NH_4AsO_2$. Daar de lijn $W.D_{2.1.1}$ deze kurve *bd* in het punt *c* snijdt, is het zout NH_4AsO_2 bij 30° zonder ontleding in water oplosbaar. De verzadigde waterige oplossing van dit zout wordt door punt *c* voorgesteld; uit de ligging der punten *W*, *c* en $D_{2.1.1}$ ten opzichte van elkaar blijkt dat deze oplossing ± 19.2 % NH_4AsO_2 bevat.

De samenstelling der vaste phase, die met de oplossingen van tak *bcd* in evenwicht is, hebben wij met behulp der restmethode afgeleid. De conjugatielijnen vloeistof—rest gaan nl. alle door het punt $D_{2.1.1}$. Daar het punt $D_{2.3.1}$ echter dicht bij $D_{2.1.1}$ ligt, zoo gaan de conjugatielijnen voor de oplossingen van tak *bc* echter ook binnen de analysefouten door het punt $D_{2.3.1}$. Ofschoon het dus zeker is dat de oplossingen van *cd*, die op eenigen afstand van *c* gelegen zijn, met $D_{2.1.1} = NH_4AsO_2$ verzadigd zijn, bestaat dus toch de mogelijkheid dat de andere oplossingen met $D_{2.3.1} = NH_4H_2AsO_3$ zijn verzadigd.

Uit de tabel blijkt dat tak *bcd* niet verder bepaald is dan tot eene oplossing *d*, die 14,28% NH_3 bevat. Om te onderzoeken of er bij hooger NH_3-gehalte der oplossing misschien nog eene verbinding zou optreden met meer NH_3 dan in de verbinding NH_4AsO_2, hebben wij nog bij 0° eene oplossing onderzocht, die 36,05% NH_3 bevatte. De vaste stof bleek echter ook in dit geval nog het NH_4AsO_2 te zijn.

Uit het verloop van kurve *ab* en uit tabel 1 blijkt dat de oplosbaarheid van het As_2O_3 bij toenemend ammoniakgehalte der oplossing sterk toeneemt. Het eindpunt *b*, nl. de oplossing die met $As_2O_3 + NH_4AsO_2$ verzadigd is, is niet bepaald. De experimenteel bepaalde oplossing van tak *ab*, die het dichtste bij het punt *b* ligt,

bevat (zie tabel) 21.17°/₀ As_2O_3 en 2,86°/₀ NH_3. Uit het verloop der takken *ab* en *bcd* blijkt dat de oplossing *b* ± 22°/₀ As_2O_3 en ± 2,87°/₀ NH_3 zal bevatten. Hieruit blijkt dus dat kleine hoeveelheden NH_3 de oplosbaarheid van het As_2O_3 sterk vergrooten.

Wij denken ons in fig. 1 de lijn NH_3—*b* getrokken; haar snijpunt met de zijde *W*—As_2O_3 is in de figuur door *f* voorgesteld; dit punt *f* geeft een complex aan dat ± 22,5°/₀ As_2O_3 en dus ± 77,5°/₀ water bevat. Wij nemen nu een complex *e*, gelegen tusschen *a* en *f*; dit bevat dus meer dan 2,26°/₀ en minder dan 22,5°/₀ As_2O_3 en bestaat dus uit oplossing *a* + vast As_2O_3. Leidt men NH_3-gas in dit komplex dan doorloopt het de lijn *e*—NH_3; deze lijn doorsnijdt van *e* uit eerst het veld *ab* As_2O_3, daarna het veld *Wabcd* en vervolgens het veld $bcdD_{2.1.1}$. Hieruit volgt dat bij inleiding van gasvormig NH_3 eerst het As_2O_3 oplost en eene onverzadigde oplossing ontstaat en dat bij verderen toevoer van NH_3 zich het vaste NH_4AsO_2

TABEL I.

Samenstellingen in gewichtsprocenten bij 30°.

der oplossing °/₀ NH_3	der oplossing °/₀ As_2O_3	der rest °/₀ NH_3	der rest °/₀ As_2O_3	vaste phase
0	2.26	—	—	As_2O_3
1.41	10.98	0.37	59.79	"
2.78	20.49	1.24	63.10	"
2.86	21.17	1.21	64.26	"
2.88	18.43	7.43	43.13	NH_4AsO_2
3.13	12.30	7.25	38.59	"
3.18	11.13	7.51	38.39	"
3.91	7.63	8.24	35.80	"
5.82	5.61	9.08	36.44	"
6.95	4.72	9.74	35.55	"
9.25	3.44	11.42	41.79	"
9.93	3.20	11.74	42.44	"
10.06	3.14	12.22	49.14	"
13.98	2.50	13.78	42.50	"
14.28	2.16	13.77	44.78	"

afscheidt; de oplossing doorloopt hierbij van *b* uit de kurve *bcd* en wordt dus voortdurend armer aan As_2O_3 dat zich als NH_4AsO_2 afscheidt. Wij denken ons in fig. 1 ook de lijn NH_3 —$D_{2\,1.1}$ getrokken; haar snijpunt met *W*—As_2O_3 is door *h* voorgesteld. Het punt *h* geeft een komplex aan dat ± 91.5°/₀ As_2O_3 en dus ± 8,5°/₀ water bevat. Wij nemen nu een complex *g* tusschen *h* en *f*; dit bevat dus meer dan 22,5°/₀ en minder dan 91,5°/₀ As_2O_3 en bestaat uit oplossing *a* + vast As_2O_3. Leidt men NH_3-gas in dit complex dan doorloopt het de lijn *g*—NH_3; deze lijn doorsnijdt van *g* uit eerst het veld *ab* As_2O_3, daarna den driephasendriehoek *b* . $D_{2.1.1}$. As_2O_3 en vervolgens het veld *bcd* . As_2O_3. Hieruit volgt dat bij toevoer van gasvormig NH_3 eerst As_2O_3 oplost tot oplossing *b* ontstaat; de vloeistof bevat dan 22°/₀ As_2O_3 en 2.87°/₀ NH_3. Bij verderen NH_3-toevoer behoudt nu, zoolang het complex binnen den driephasendriehoek *b* . $D_{2.1.1}$. As_2O_3 blijft, de oplossing de samenstelling *b* en heeft men het complex: As_2O_3 + NH_4AsO_2 + oplossing *b*. Het eenige, dat er bij NH_3 toevoer gebeurt is de omzetting van As_2O_3 in NH_4AsO_2. Als al het As_2O_3 verdwenen en in NH_4AsO_2 omgezet is, dan doorloopt bij verderen toevoer van NH_3 de oplossing kurve *bcd*, waarbij haar As_2O_3-gehalte voortdurend afneemt.

Leiden, Anorg. Chem. Lab.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer S. WOLFF, een mededeeling aan over: „*De Allotropie van Kalium.*" I.

1. Wij stellen ons voor hier te onderzoeken, of ook kalium, gelijk men het tot dusverre in handen heeft gehad, een metastabiel systeem is tengevolge van de gelijktijdige aanwezigheid van twee of meer allotrope vormen van dit metaal.

Uit hetgeen volgt, zal blijken, dat de literatuur inderdaad reeds het noodige, zeer zorgvuldig bewerkte, materiaal bevat, dat tot het beantwoorden der gestelde vraag wordt vereischt.

2. Ruim dertig jaren geleden heeft ERNST HAGEN[1]) met groote nauwkeurigheid den uitzettingskoëfficiënt van kalium langs dilatometrischen weg bepaald. In tegenstelling tot vele andere physici heeft hij groote zorg aan de zuiverheid van zijn materiaal besteed. In het door hem gebruikte kalium kon (in 6 à 7 gram) slechts een *spoor* natrium worden aangetoond.

[1]) Wied. Ann. **19**, 436 (1883).

3. Terwijl wij voor verdere bijzonderheden naar HAGEN's verhandeling verwijzen, moge hier slechts worden opgemerkt, dat de overeenstemming der bepalingen, die met twee verschillende dilatometers (in elken bevond zich ± 40 gram kalium) werden uitgevoerd, zeer bevredigend is.

De metingen zijn in de Tabellen I en II samengevat. Onder t vindt men de temperaturen, bij welke de proeven werden genomen, onder v het aantal ccm., dat 1 gram kalium bij die temperaturen inneemt. De volgorde der proeven is die, welke uit de tabellen blijkt.

TABEL I.
Dilatometer 1.

t	v	t	v
0°	1.15665	59°.8	1.19170
17.3	1.16148	59.8	1.19457
40.5	1.16823	60	1.19643 tot
50.1	1.17108	60.1	1.19719
50.2	1.17110	60	1.19734
19.6	1.16238	59.7	1.19593
31.2	1.16542	59.6	1.19353
41.1	1.16829	64.6	1.20480 (gesmolten)
49.7	1.17097	54.25	1.17452 (vast)
55.1	1.17607		
58.2	1.18611		
19.7	1.16199		
0	1.15650		
52.7	1.17277		
52.8	1.17258		
52.85	1.17259		

TABEL II.
Dilatometer 2.

t	v	t	v
0°	1.15692	59°.8	1.19348
17.35	1.16168	59.8	1.19693
40.7	1.16843	60	1.19877
49.9	1.17125	60.1	1.19949
50.2	1.17137	60	1.19976
50.1	1.17134	59.7	1.19918
18.2	1.16211	59.6	1.19575
31.3	1.16587	64.6	1.20495 (gesmolten)
41.1	1.16863	54.25	1.17611 (vast)
49.7	1.17129		
55.1	1.17712		
58.2	1.18755		
19.7	1.16223		
0	1.15680		
52.7	1.17341		
52.8	1.17312		
52.85	1.17317		

4. Ter berekening van den uitzettingskoëfficiënt heeft HAGEN alleen gebruik gemaakt van de waarnemingen tusschen 0° en 50°. Boven 50° neemt volgens hem de uitzettingskoëfficiënt snel toe, zoodat tusschen deze temperatuur en het smeltpunt (62°.1) een toe-

neming in het volume van 0.5 procent plaats heeft, die bij het smeltpunt door een plotselinge toeneming van 2.5 procent wordt gevolgd.

5. Teneinde een gemakkelijk overzicht over den gang der verschijnsels te verkrijgen, hebben wij in Tabel III de resultaten van die metingen samengebracht, die met *beide* dilatometers bij *dezelfde* temperatuur zijn uitgevoerd. In de vierde kolom vindt men het verschil in volume van 1 gram kalium, dat door de twee instrumenten bij dezelfde temperatuur wordt aangegeven, uitgedrukt in honderdsten mm^3 als eenheid.

TABEL III.

Temperatuur	Volume in ccm. van 1 gr. kalium in Dilatometer 1	Volume in ccm. van 1 gr. kalium in Dilatometer 2	Verschil in honderdsten mm.³
0°	1.15665	1.15692	27
50.2	1.17110	1.17137	27
50.1	1.17108	1.17134	26
41.1	1.16829	1.16863	34
49.7	1.17097	1.17129	30
55.1	1.17607	1.17712	105
58.2	1.18611	1.18755	144
19.7	1.16199	1.16223	24
0	1.15650	1.15680	30
52.7	1.17277	1.17341	64
52.8	1.17258	1.17312	54
52.85	1.17259	1.17317	58
59.8	1.19170	1.19348	178
59.8	1.19457	1.19693	236
60	1.19643	1.19877	234
60	1.19734	1.19976	242
59.7	1.19593	1.19918	325
59.6	1.19353	1.19575	322
64.6	1.20480 (gesmolten)	1.20495 (gesmolten)	15
54.25	1.17452 (vast)	1.17611 (vast)	159

6. Uit deze Tabel blijkt, dat zoolang de dilatometers niet zijn blootgesteld geweest aan temperaturen boven 53° die verschillen klein en konstant (24 à 34 eenheden) blijven. Boven die temperatuur worden ze groot (tot 325 eenheden), maar keert men naar nul graden terug, dan is het verschil weer hetzelfde geworden (30 eenheden), als vroeger bij lagere temperatuur. Hieruit volgt, dat zich in een der dilatometers of in beide een *reversibel* proces afspeelt. Dat dit in het *vaste* metaal plaats heeft, blijkt uit het feit, dat het verschil na smelting (bij 64°.6) weder zeer gering (15 eenheden) is gevonden. Koelt men het metaal daarna af (tot 54°.25), zoodat het vast wordt, dan treedt daarmede weer het groote verschil (159 eenheden) voor den dag.[1])

7. Beschouwen wij verder den gang van zaken in een bepaalden dilatometer, b.v. in N°. 1, dan blijkt, dat bij de *konstante* temperatuur 59°.8 een toeneming van het volume (287 eenheden) heeft plaats gehad. Zoo is dan ook later bij 59°.6 het volume 183 eenheden grooter dan vroeger bij 59°.8, niettegenstaande de temperatuur 0°.2 lager is geworden.

8. Overweegt men, dat ook in dilatometer 2 hetzelfde verschijnsel werd gekonstateerd [het volume nam ook daar bij 59°.8 toe bij *konstante* temperatuur (345 eenheden) en is later bij 59°.6 grooter (227 eenheden), dan vroeger bij een temperatuur, die 0°.2 hooger ligt], dan mogen wij besluiten, dat in *beide* dilatometers de bedoelde omzetting was ingetreden. (Vergelijk § 6).

9. Het bovenstaande bewijst, dat kalium zich in een tweeden, allotropen vorm (β-kalium) kan omzetten en dat het tot dusverre bekende metaal van dien naam, evenals natrium, bij gewone temperaturen een metastabiel systeem vormt, tengevolge der gelijktijdige aanwezigheid der beide modifikaties.

10. In verband met dit resultaat krijgen de oudere opgaven in de literatuur, dat kalium regulair of tetragonaal kan kristalliseeren [2]), meer beteekenis.

11. R. W. en R. C. Duncan [3]) hebben gevonden, dat de brekings-

[1]) Ware het verschijnsel aan de smelting toe te schrijven, dan zou het verschil bij 54°.25, waar het metaal weder vast geworden is, gering moeten zijn, van de orde 30 eenheden, hetgeen n i e t het geval is.

[2]) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie 2. (1) 338—339 (Leipzig 1908); Long. Journ. Chem. Soc. 13, 122 (1860).

[3]) Phys. Rev. (2) 1, 294 (1913).

indices van twee kalium-spiegels, die door afkoeling van het gesmolten metaal waren gemaakt, zeer uiteenloopende waarden bezaten. Een nieuw onderzoek zal moeten uitmaken, of deze afwijkingen aan het optreden der beide modifikaties moet worden toegeschreven.

12. Ten slotte worde er op gewezen, dat de volumeverandering, die den overgang van α-kalium in den β-vorm begeleidt, een zóó belangrijke is, dat het mogelijk zal zijn het overgangspunt langs dilatometrischen weg met grooter scherpte te bepalen, dan zulks op grond der cijfers van HAGEN thans kan geschieden. Wij zullen daarop later terugkomen.

Utrecht, Januari 1915. VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt eene mededeeling aan namens de Heeren H. R. KRUYT en JAC. VAN DER SPEK: „*Over het verband tusschen grenswaarde en concentratie van Arseentrisulfidesolen.*"

(Mede aangeboden door den Heer VAN ROMBURGH).

1. Toen een van ons beiden [1]) met den Heer C. F. VAN DUIN onderzoekingen verrichtte aan het As_2S_3 sol, trof het ons eens, dat een sol, dat wij tot de halve concentratie verdund hadden, bijna dezelfde grenswaarde behouden had. Door het hier medegedeelde onderzoek hebben wij getracht het verband tusschen de As_2S_3 concentratie en de grenswaarde van het sol nader te leeren kennen.

2. Men kan zich vooraf een denkbeeld vormen omtrent dit verband. Wij nemen voorloopig aan, dat de solen slechts in concentratie, maar niet in deeltjesgrootte verschillen. De grenswaarde γ nu is de concentratie, waarbij zóóveel van het uitvlokkende kation door adsorbtie onttrokken wordt, dat de lading van het deeltje tot een zekere, weinig van 0 verschillende, waarde verminderd wordt. Voor de grenswaarde is dus de geadsorbeerde hoeveelheid kation (a) per deeltje karakteristiek. Deze hangt weer samen met de concentratie χ aan kation in de oplossing na de uitvlokking [2]) volgens de vergelijking

$$a = k\chi^{\frac{1}{n}}$$

[1]) KRUYT en VAN DUIN, Koll. Beih. **5**, 269 (1914).

[2]) Zie uitvoeriger hierover KRUYT, Versl. Kon. Akad. Amsterdam. **23**, p. 260 e.v. (1914).

zoodat dus ook χ karakteristiek is voor de grenswaarde, *onafhankelijk van de concentratie van het sol.* Daar wij voor de grenswaarde γ eenvoudig de bruto toegevoegde electrolythoeveelheid in rekening brengen, is γ in het algemeen niet onafhankelijk van de concentratie.

$\gamma_1 = \chi + a$

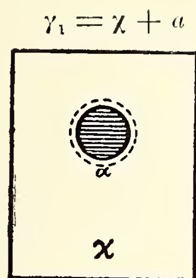


Fig. 1.

$\gamma_2 = \chi + 2a$

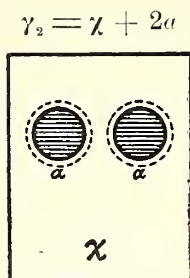


Fig. 2.

In de fig. 1 en 2 zijn schetsmatig twee solen voorgesteld, waarbij het tweede de dubbele concentratie van het eerste heeft. Bij geschikte keuze der eenheden is in fig. 1: $\gamma_1 = \chi + a$, in fig. 2: $\gamma_2 = \chi + 2a$.

Het zal nu zonder meer duidelijk zijn, dat de grenswaarde γ niet resp. zeer zwak functie der concentratie is, wanneer a klein is ten opzichte van γ en dus $\gamma = \chi$ gesteld kan worden. Bij eenwaardige kationen, met hun relatief hooge grenswaarde, zal dat het geval moeten zijn. Bij twee-, en in nog sterker mate bij driewaardige kationen zal echter de grenswaarde met de concentratie moeten stijgen.

3. Geconcentreerde As_2S_3 solen werden gemaakt volgens een methode, door SCHULZE [1]) aangegeven. Nadat in een bijna verzadigde oplossing As_2O_3 in As_2S_3 was omgezet, werd opnieuw As_2O_3 opgelost en H_2S ingeleid. Deze handeling werd dan eenige malen herhaald. [2]) De bepaling der grenswaarde voor zulke geconcentreerde solen moet eenigszins gewijzigd worden. Eenvoudig omschudden der glaasjes is onvoldoende, men kan ze na de uitvlokking onderstboven plaatsen, zonder dat er iets uitvloeit. Er werd dus voor en na de vereischte twee uren met roerstaafjes geroerd. Bij eenwaardige kationen kleven de vlokken hardnekkig aan den glaswand, wat de beoordeeling zeer bemoeilijkt.

In de eerste vijf kolommen der hier volgende tabel 1 zijn de uitkomsten eener serie metingen medegedeeld. De bepalingen zijn met dezelfde meetinstrumenten, standaardoplossingen, proefinrichtingen, kortom onder zoo gelijk mogelijke omstandigheden uitgevoerd. Het sol werd voor elke concentratie afzonderlijk bereid.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 431 (1882).

[2]) Bijzonderheden dier proefuitvoering worden elders uitvoeriger medegedeeld.

De bepaling der concentratie geschiedde door het As_2S_3 met HCl neer te slaan en op een Gooch-filter bij 80° te drogen en te wegen. In Tabel 1 zijn alle concentraties *eind*concentraties, d. i. betrokken op het volume na toevoeging der electrolytoplossing.

TABEL 1.

No.	gr. As_2S_3 per K.G. Sol	Grenswaarde			Telling der deeltjes		
		KCl	$BaCl_2$	$AlK[SO_4]_2$	Gebruikte verdunning	20 maal het aantal	Aantal berekend voor 1 : 2000
1 [1]	5	56	0.99	0.183	—	—	—
2	18.0	69	1.20	0.291	2.10^4	38	19
3	42.8	50	1.92	0.540	1.10^5	22	55
4	74.7	59	2.87	0.649	2.10^5	37	185

[1] No. 1 is ontleend aan het geciteerde onderzoek van Kruyt en van Duin, Tabel X.

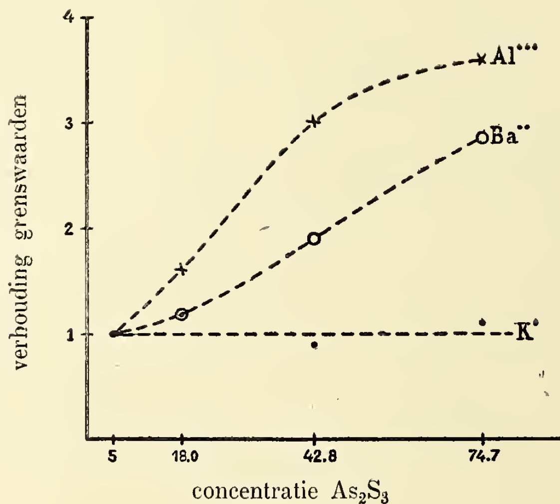


Fig. 3.

In Fig. 3 zijn deze uitkomsten zoodanig in beeld gebracht, dat de grenswaarde van proef 1 telkens voor elken electrolyt gelijk 1.00 gesteld is. Men ziet daaruit hoe *de uitkomsten de juistheid van den gedachtengang der vorige paragraaf volkomen bevestigen.* Op het min regelmatige verloop bij het eenwaardige kation wordt straks teruggekomen.

4. Wij wenschten eenig inzicht te verkrijgen of aan onze praemisse, dat de dispersiteitsgraad onzer solen steeds dezelfde was, voldaan werd. Directe bepalingen van den dispersiteitsgraad zijn o.a. aan goudsolen door ZSIGMONDY[1]), aan olie-emulsies door WIEGNER[2]) verricht. Men telt daartoe in het ultramikroskoop het aantal deeltjes in een bepaald volume-element. Wij hebben dat ook gedaan met het spleetmikroskoop (belichting zelfreguleerende booglamp volgens WEULE, spleetwijdte 5, objectief ZEISS D*, kompensatieoculair 18, tubuslengte 16, EHRLICH'sche blende 17). Verdunningen werden zoodanig gemaakt, dat er nooit meer dan 5 deeltjes tegelijk in het gezichtsveld waren. Tengevolge der BROWN'sche beweging moest het gemiddelde uit een aantal waarnemingen genomen worden. Gewoonlijk werd viermaal een serie van 20 waarnemingen gedaan. Hier zij in Tabel 2 van één sol (n°. 2) de lijst der opnamen gegeven, voor de overige solen vindt men in Tabel 1 de einduitkomsten.

TABEL 2.

2 1 1 2	2 2 2 1	1 1 2 3	1 2 3 1
2 2 2 1	2 1 3 2	3 2 2 3	2 1 2 2
2 2 2 2	2 2 1 2	2 2 3 3	1 1 3 4
3 3 3 1	1 2 1 3	3 1 2 0	1 2 2 2
2 1 2 2	1 1 2 2	1 2 1 2	2 3 3 1
totaal 38	totaal 35	totaal 39	totaal 39
generaal gemiddelde van 20 metingen 38			

Deze uitkomsten kunnen niet op dezelfde wijze geïnterpreteerd worden als die bij goudsolen. Daar toch ziet men de lichtende deeltjes tegen een volkomen donkeren achtergrond. Hier daarentegen ziet men behalve de deeltjes een ondifferentieerbare lichtblauwe verlichting van het veld. Wij hebben dus deeltjes van ongelijke grootte in het sol en wij *tellen alleen de groote deeltjes.* Was nu bij de verschillende concentraties alles m.m. gelijk, dan zouden wij, door onze uitkomsten om te rekenen op één vergelijkingsverdunning, getallen moeten vinden, die evenredig met de concentratie stijgen. Zulke getallen vindt men in de laatste kolom van Tabel 1; zij zijn zoo

[1]) Ann. de Phys. [4] 10 16 (1903).
[2]) Koll. Beih. 2 213 (1911).

gekozen, dat concentratie en vergelijkingsgetal bij proef 2 ongeveer gelijk zijn. Men ziet nu terstond, dat het aantal groote deeltjes sterker stijgt dan de concentratie, waarschijnlijk zijn dus de geconcentreerde solen van geringeren gemiddelden dispersiteitsgraad dan de verdunde. Dit zou zeer goed te begrijpen zijn, daar het herhaalde opkoken om nieuw As_2O_3 op te lossen, allicht tot vergrooting van deeltjes voert.

Nochtans verzwakt deze uitkomst de waarde onzer bevestigingsproeven niet. Integendeel; bij een *geringere* dispersiteit behoort een *lagere* grenswaarde. Ware dus de dispersiteit bij al deze proeven dezelfde geweest, het verschil tusschen het $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ en $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-ion ware nog sprekender te voorschijn getreden.

5. Om intusschen de complicatie van verschil in dispersiteitsgraad geheel uit te sluiten, hebben wij nog een andere serie proeven gedaan. Wij hebben een groote hoeveelheid van een geconcentreerd sol gemaakt en daaruit door verdunning met water drie solen van andere concentratie bereid. Van deze vier solen, die dus van dezelfde uitgangsvloeistof stammen en ongetwijfeld [1]) dezelfde gemiddelde deeltjesgrootte vertoonen, hebben wij wederom grenswaarden met KCl, $BaCl_2$ en $AlK(SO_4)_2$ bepaald. Om alle verschillen uit te sluiten, die door den tijd zouden kunnen optreden, zijn alle bepalingen binnen 38 uur geschied. Tabel 3 geeft de uitkomsten weer.

TABEL 3.

No.	gr. As_2S_3 per K.G. sol	Grenswaarde		
		KCl	$BaCl_2$	$AlK(SO_4)_2$
1	5	81	1.35	0.106
2	25	61	1.79	0.266
3	36	56	2.11	0.350
4	50	53	2.53	0.442

In fig. 4 zijn de uitkomsten wederom graphisch voorgesteld met de grenswaarde voor het sol N°. 1 als eenheid. De uitslag stemt goed met de verwachting overeen, alleen vertoonen de grenswaarden voor $K^{\cdot}$ een onmiskenbare daling bij stijgende sulfideconcentratie.

[1]) Dat de verdunning invloed op de deeltjesgrootte uit zou oefenen is wel niet absoluut zeker te ontkennen, maar als zulk een invloed al bestaat, is hij zeker van lager orde.

Van een verklaring van deze merkwaardige anomalie, die ongetwijfeld samenhangt met de onregelmatigheid in Tabel 1, moeten wij voorloopig afzien.

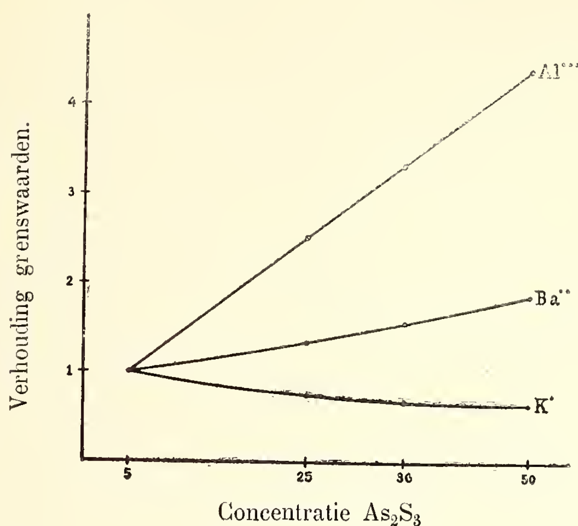


Fig. 4.

6. Ervaringen, bij het bovenbeschreven onderzoek opgedaan, hebben een aantal vragen bij ons doen rijzen; nieuwe proefreeksen, ingesteld om die te beantwoorden, moesten tengevolge van de tijdsomstandigheden afgebroken worden. Wij kunnen dus slechts op eenige zeer voorloopige resultaten wijzen.

Wij hebben ons ervan overtuigd, dat door het koken van een As_2S_3 sol inderdaad een vergrooting der deeltjes plaats heeft (lichtabsorptie, ultramikroskopisch beeld, daling der grenswaarde voor het $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-ion). Tevens bleek, dat door het koken de deeltjes niet gelijkmatig grooter worden, maar dat het gekookte sol deeltjes bevat van allerlei grootte, en dat een *gefractioneerde praecipitatie mogelijk schijnt.* Dit feit is tot nog toe alleen bij de kolloide zwavel geconstateerd [1]), maar schijnt geen specifieke eigenschap van dat kolloid te zijn.

De vaak geconstateerde afhankelijkheid der grenswaarde van de voorgeschiedenis wordt door deze ervaringen wel begrijpelijk.

Nadere onderzoekingen over alle bovengenoemde vragen, over het specifiek gewicht der solen (waarvan wij reeds eenige reeksen metingen verrichtten) en andere daarmede samenhangende kwesties, moeten wij tot vreedzamer tijden uitstellen.

Utrecht. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

1) SVEN ODEN, Der kolloide Schwefel, Upsala 1913.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt namens den Heer H. TETRODE eene mededeeling aan: „*Theoretische bepaling der entropieconstante van gassen en vloeistoffen.*"

(Mede aangeboden door den Heer ZEEMAN).

§ 1. *Inleiding en overzicht.*

Schrijft men de entropie van een ideaal gas per grammolekuul voor de temperatuur T en druk p

$$S = C_p \log T - R \log p + a + C_p, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin R de gasconstante is en C_p de voor het beschouwde temperatuurgebied als onveranderlijk aangenomen warmtecapaciteit onder constanten druk beduidt, dan is a een in de klassieke thermodynamica onbepaald blijvende constante, die echter volgens het warmtetheorema van NERNST een bepaalde waarde heeft, wanneer men namelijk de entropie zoo definieert, dat ze voor het gecondenseerde gas, d.w.z. voor een chemisch homogene vaste of vloeibare stof voor $T = 0$ nul wordt, wat wij in het vervolg steeds stilzwijgend zullen veronderstellen. Men kan a dan uit metingen van de dampspanning bepalen, wanneer men nog het verloop van de soortelijke warmte der vaste (of vloeibare) stof ook bij de laagste temperaturen kent [1].

Op grond eener algemeene definitie der thermodynamische waarschijnlijkheid in verband met de quantenhypothese heb ik in een vroegere verhandeling [2]) de waarde van a voor verschillende gevallen afgeleid, waarbij evenwel nog voorloopig onbepaalde universeele getallen z, z_1, en z_2 optraden, waarvan ik vermoedde, dat ze $= 1$ waren, terwijl men van andere zijde althans aan z ook wel een andere waarde meende te moeten toekennen [3]).

In het volgende zullen wij nu de entropieconstante a bepalen door direkte berekening der dampspanning volgens de klassieke statistische mechanica, dus voor hoogere temperaturen, terwijl wij natuurlijk weer het thermodynamisch gedrag der gecondenseerde phase voor zeer lage temperaturen zullen moeten kennen; dit laatste is echter bij vaste stoffen onder zekere vereenvoudigende veronderstellingen tegenwoordig het geval. Wij zullen op deze wijze niet alleen een direkte bevestiging der vroeger gegeven formules (met $z = z_1 = z_2 = 1$) verkrijgen, maar tevens de algemeene [4]), voor de entropiebepaling

---

[1]) De grootheid $C = \frac{a}{R} \log_{10} e$ wordt gewoonlijk de chemische konstante van het gas genoemd.

[2]) H. TETRODE, Ann. d. Phys. **38**, 434 en **39**, 255 (1912).

[3]) O. SACKUR, Ann. d. Phys. **40**, 67 (1913).

[4]) Men zie echter het slot van § 3.

toe te passen waarschijnlijkheidsdefinitie (natuurlijk voor hoogere temperaturen) voor gassen en vloeistoffen kunnen vaststellen.

Als nadere toelichting der voor meeratomige molekulen gevonden resultaten zullen wij ook nog enkele hypothetische beschouwingen inlasschen over de bij de chemische verbinding tusschen de atomen werkende krachten.

Hoofdpunt bij onze beschouwingen is de bespreking van de verwisselbaarheid van gelijksoortige atomen en molekulen en van den invloed daarvan op de thermodynamische waarschijnlijkheid en de entropie.

§ 2. *Veronderstellingen over de eigenschappen der vaste stof.*

Daar wij de entropie der vaste stof zullen moeten kennen en daar wij die op het oogenblik alleen dan theoretisch kunnen aangeven, wanneer de bewegingen der molekulen en atomen uit sinustrillingen bestaan, de potentiëele energie dus een quadratische functie hunner coördinaten is, zoo zullen wij dit van onze vaste stof moeten onderstellen. Wij mogen dit doen, wanneer de amplitude der molekuulbeweging over het algemeen gering is, de molekulen zich dus weinig van hun evenwichtspositie verwijderen. Dit sluit niet uit, dat enkele zeldzame, een bijzonder groote energie bezittende molekulen grootere afstanden afleggen, waarvoor de gemaakte algemeene aanname niet geldt, dat zij zelfs soms tusschen hun buren doorschieten of zich uit het molekuulverband kunnen losmaken en dus in den damptoestand overgaan, mits hun aantal bij de beschouwde temperatuur slechts zoo klein zij, dat het voor de berekening van gemiddelden te verwaarloozen is.

Onze aanname brengt het met zich mee, dat het volume der vaste stof onafhankelijk van druk [1]) en temperatuur is. De soortelijke warmte bij constanten druk wordt dan gelijk aan die bij constant volume, terwijl zij in werkelijkheid bij de in aanmerking komende temperaturen wel 4 à 12 °/$_0$ grooter is. Wijkt dus onze theoretische stof in dit opzicht van een werkelijke min of meer af, zoo zal dit toch, aangezien het verschil betrekkelijk gering is, geen groote fout in het eindresultaat kunnen veroorzaken. Het lijkt mij zelfs waarschijnlijk, dat men, door een de werkelijkheid nog meer benaderend, niet zuiver sinusvormig trillend systeem te beschouwen, bij een nauwkeurige kennis van het thermodynamisch gedrag daarvan bij lage temperaturen, geen andere einduitkomst voor de entropieconstante van het gas zou verkrijgen, dat dus de te vinden uitdrukkingen universeele geldigheid bezitten.

---

[1]) Groote drukken komen bij ons probleem niet voor.

Van een vaste stof als door ons aangenomen, is, volgens een in de laatste jaren tot erkenning en bevestiging gekomen formule, de thermische energie gegeven door

$$U = \Sigma \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} + const.,$$

waarin h en k de constanten van PLANCK zijn, terwijl de som over alle vrijheidsgraden van het systeem, elk van een trillingsgetal ν_i, is uit te strekken. De entropie is dan gegeven door

$$S = \int \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}dT = \Sigma \frac{h\nu_i}{T} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} - k\,\Sigma\, log\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right), \quad . \ (2)$$

wat voor de hoogere temperaturen, waarmee wij ons in het vervolg uitsluitend zullen bezighouden, overgaat in

$$S = k\Sigma\left(1 - log\frac{h\nu_i}{kT}\right) = k\lambda\left(1 - \overline{log\frac{h\nu}{kT}}\right), \quad . \ . \ . \ (3)$$

waarin λ het aantal vrijheidsgraden is en de streep de gemiddelde waarde uitdrukt.

§ 3. *Berekening der dampspanning eener eenatomige vaste stof en der entropieconstante van het gas.* [1])

Wij beschouwen nu een grammolekuul eener eenatomige stof, bestaande uit N molekulen, ingesloten binnen het onveranderlijke volume V en in temperatuurevenwicht met de omgeving. Men kan dit systeem dan beschouwen als deel van een veel grooter van dezelfde temperatuur. Zijn $q_1, \ldots, q_{3N}$ de coördinaten der molekulen, $p_1, \ldots, p_{3N}$ de daarmee overeenkomende hoeveelheden van beweging, dan is de waarschijnlijkheid, dat wij op een willekeurig gekozen tijdstip het systeem zullen aantreffen in een toestand, waarbij de coördinaten achtereenvolgens waarden hebben, gelegen tusschen q_1 en $q_1 + dq_1$, q_2 en $q_2 + dq_2$, enz., evenzoo de bewegingshoeveelheden tusschen p_1 en $p_1 + dp_1$, enz., gegeven door

$$w\,dG = w(p_1, \ldots, q_{3N})\,dp_1 \ldots dq_{3N} = Ie^{-\frac{E}{kT}}dp_1 \ldots dq_{3N}, \quad . \ . \ (4)$$

waarin E de energie van het systeem en

[1]) Een dergelijke berekening, met het juiste eindresultaat, is reeds gepubliceerd door O. STERN (Phys. Zeitschr. 14, 629 (1913)), echter met een gefingeerde vaste stof, die misschien wel wat al te veel van de werkelijkheid afwijkt. Ook leert men zoo het optreden van $N!$ in de algemeene formule (zie beneden), veroorzaakt door de verwisselbaarheid der molekulen, niet begrijpen.

$$\frac{1}{I} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dp_1 \dots dq_{3N}$$

is, de integraal over alle waarden der q's binnen het volume V en over alle p's van $-\infty$ tot $+\infty$ uitgestrekt.[1])

Nemen wij nu aan, dat T en V zoodanig gekozen zijn, dat een deel van het systeem gasvormig, het andere vast is, dan kunnen wij voor de waarschijnlijkheid, dat de molekulen 1 tot en met n zich in den gastoestand, $n+1$ tot en met N zich daarentegen in den vasten toestand bevinden, schrijven:

$$\left(\int w\, dG\right)_n = I \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_1 \dots dq_{3n} \int e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} dp_{n+1} \dots dq_{3N}, \quad . \quad (5)$$

waarin de $6n$-voudige integraal over het gasvormige, de $6(N-n)$-voudige over het vaste deel van het systeem is uit te strekken. De volumina van beide zijn door V en het slechts van $N-n$ afhankelijke volume van het vaste deel bepaald.[2]) Voorts is

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_1^2 + \dots p_{3n}^2)$$

de energie van het gas,

$$\varepsilon' = \varepsilon'_p + \varepsilon'_q + n'c = \frac{1}{2m}(p_{3n+1}^2 + \dots p_{3N}^2) +$$

$$+ \sum_{3n+1}^{3N} \sum_{3n+1}^{3N} a_{ij}\, q_i q_j + \sum_{3n+1}^{3N} b_i q_i + b_0 + n'c,$$

waarin $N-n=n'$ gesteld is, de energie van het vaste lichaam, dus $\varepsilon + \varepsilon' = E$. c en de a's en b's zijn constanten; $-c$ is de arbeid, die men moet aanwenden om een in zijn evenwichtspositie rustend molekuul uit het verband van het vaste lichaam los te maken en in de gasruimte te brengen, bijgevolg is c negatief.

Over het gas kan men al dadelijk integreeren, waardoor men krijgt:

$$\left(\int w\, dG\right)_n = I\,(2\pi\, m\, kT)^{3/2 n}\, v^n \int e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} dp_{3n+1} \dots dq_{3N}, \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin v het volume van het gas is.

---

1) Men kan ook zeggen, dat het systeem, zooals het op een bepaald oogenblik is, deel uitmaakt van een kanoniek ensemble, met modulus kT.

2) Principiëel zijn natuurlijk ook nog andere rangschikkingen der molekulen dan die van vaste stof of gas, althans voor korten tijd, denkbaar; zij zullen echter zoo onwaarschijnlijk zijn, dat men er van af kan zien. Ook van de beschouwing eener vaste phase van veranderlijke dichtheid zal men kunnen afzien.

Men kan nu q_{3n+1} tot en met q_{3N} door lineair er mee samenhangende veranderlijken $q'_1, \ldots\ldots, q'_{3n'}$ zoodanig vervangen dat $\varepsilon'_q = \frac{1}{2} \sum_1^{3n'} f_i q'^2_i$ met allemaal positieve f's is terwijl $\varepsilon'_p = \frac{1}{2m} \sum_1^{3n'} p'^2_i$, wanneer p'_i de aan q'_i beantwoordende waarde, dus $\frac{\partial \varepsilon'}{\partial q'_i}$ is. De grootheden q'_i zijn klaarblijkelijk een maatstaf voor de afwijkingen der molekulen uit hun evenwichtsposities.

Daar volgens een bekende stelling $dp_1' \ldots dq'_{3n'} = dp_{3n+1} \ldots dq_{3N}$ is, wordt dus

$$e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} dp_{3n+1} \ldots dq_{3N} = e^{-\frac{n'c}{kT}}, e^{-\frac{\sum \frac{1}{2} f_i q'^2_i + \sum \frac{1}{2m} p'^2_i}{kT}} dp_1' \ldots dq_{3n'} \quad . \ (7)$$

Wanneer men nu echter eenvoudig rechts over alle waarden van $-\infty$ tot $+\infty$ ging integreeren en de uitkomst, als gelijk aan de integraal over het links staande lid van (7), in (6) ging substitueeren, dan zou men een ernstige fout begaan en tot een onzinnig eindresultaat komen.

Immers: wij moesten oorspronkelijk integreeren over alle waarden der q's binnen het door het vaste lichaam ingenomen volume. Daarbij komen vanzelf die waarden niet in aanmerking, waarvoor de energie zeer groot is, een molekuul zich dus betrekkelijk ver van zijn evenwichtspositie bevindt, daar dit ingevolge de formule voor de waarschijnlijkheid zeer zelden voorkomt. De evenredigheid der energie met q'^2 geldt echter slechts voor kleine verschuivingen uit de evenwichtspositie en niet langer wanneer een molekuul zoover is gekomen, dat het tusschen zijn buren kan doorschuiven. Dit moet inderdaad, hoewel zeer zelden, af en toe plaats hebben en op deze wijze zullen twee molekulen hun oorspronkelijke posities kunnen verwisselen en zal ieder molekuul zich achtereenvolgens op alle mogelijke punten van het vaste lichaam kunnen bevinden en een evenwichtspositie hebben, die vroeger aan een ander eigen was.[1]) Deze nieuwe positie is a priori even waarschijnlijk als de vroegere.

Daar men nu, door den rechterkant van (7) eenvoudig van $-\infty$ tot $+\infty$ te integreeren, stilzwijgend aanneemt, dat een molekuul niet van zijn plaats kan komen, moet men de zoo verkregen integraal nog met $n'!$ vermenigvuldigen, zijnde het aantal der tusschen

[1]) Hierbij is aangenomen, dat de voor het tusschendoorschuiven van een molekuul benoodigde energie niet oneindig is; men kan zich echter in elk geval de verwisseling der molekulen door verdamping en hernieuwde condensatie tot stand gebracht denken, hetgeen inderdaad aan het oppervlak voortdurend moet plaats vinden.

de molekulen van het vaste lichaam mogelijke onderlinge verwisselingen.

Wanneer men dit in aanmerking neemt, vindt men

$$\left(\int w\, d\, G\right)_n = I\, e^{-\frac{n'c}{kT}} (2\, \pi\, m\, kT)^{3/2 n}\, v^n\, n'!\, (kT)^{3n'}\, \Pi\,, \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin Π het produkt der $3n'$ waarden $\left(\frac{4\pi^2 m}{f_i}\right)^{1/2}$ aanduidt.

Dit is dus de waarschijnlijkheid, dat de molekulen 1 tot en met n een gas met het volume v, de n' overige een vast lichaam met het volume $v' = V - v$ vormen [1].

Het komt er echter voor de thermodynamica niets op aan, of nu juist de molekulen, genummerd 1 tot en met n, in den gastoestand zijn. Wat wij weten willen is veeleer de waarschijnlijkheid, dat zich n willekeurige molekulen in den gastoestand, de overige in den vasten toestand bevinden. Deze waarschijnlijkheid, die wij $W(n)$ willen noemen, wordt verkregen door de uitdrukking (8) te vermenigvuldigen met $\frac{N!}{n!\,n'!}$, zijnde het aantal verschillende wijzen, waarop de N molekulen tusschen gas en vast lichaam kunnen worden verdeeld onder de voorwaarde, dat er steeds n in het gas blijven.

Men krijgt:

$$W(n) = I\, \frac{N!}{n!}\, e^{-\frac{n'c}{kT}} (2\pi mkT)^{3/2 n}\, v^n (kT)^{3n'}\, \Pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Bedenkende, dat $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_i}{m}}$ het trillingsgetal ν_i voor de veranderlijke q_i' is, kan men ook schrijven

$$\left.\begin{array}{l} \log W(n) = \log I + N \log N - N - n \log n + n - \frac{n'c}{kT} + \frac{3}{2}\, n \log (2\pi m) + \\ \quad + \frac{3}{2}\, n \log (kT) + n \log v - 3n' \overline{\log \nu} + 3n' \log (kT), \end{array}\right\} (10)$$

waarin $\overline{\log \nu}$ de gemiddelde waarde van $\log \nu_i$ is.

Om nu de waarschijnlijkste en voor het thermodynamisch evenwicht alleen in aanmerking komende verdeeling der molekulen tusschen gas en vaste stof, voor gegeven waarden van T en V, te vinden, moeten wij zien, voor welke waarde van n de functie $W(n)$ een maximum is, dus δW of, wat op hetzelfde neerkomt, $\delta \log W = 0$ wordt.

[1]) Daar wij de dichtheid der vaste stof als onveranderlijk hebben aangenomen, is $v = V - v'$ door n' en dus door n bepaald.

Aangezien $\delta n' = -\delta n$, $\frac{\delta v}{v} = -\frac{v'}{v} \cdot \frac{\delta v'}{v'} =$[1]$) - \frac{v'}{v} \cdot \frac{\delta n'}{n'} = + \frac{v'}{v} \cdot \frac{\delta n}{n'}$, en l onafhankelijk van n is, krijgt men dan de vergelijking

$$0 = -\log n + \frac{c}{kT} + \tfrac{3}{2}\log(2\pi m) + \log v + \frac{nv'}{n'v} + 3\overline{\log \nu} - \tfrac{3}{2}\log(kT) \quad (11)$$

Uit de gewone kinetische gastheorie weet men, dat de druk p van het gas $= \frac{nkT}{v}$ is, waardoor men voor (11) kan schrijven

$$0 = \frac{c}{kT} + \tfrac{3}{2}\log(2\pi m) - \log p + \frac{pv'}{n'kT} + 3\overline{\log \nu} - \tfrac{1}{2}\log(kT) \quad . \quad (12)$$

De entropie S' van een grammolekuul vaste stof is nu (zie § 2) $= 3kN\left(1 - \overline{\log \frac{h\nu}{kT}}\right)$.

Vergelijking (12) wordt hierdoor

$$0 = \frac{c}{kT} + \tfrac{3}{2}\log(2\pi m) - \log p + \frac{pv'}{n'kT} - \frac{S'}{kN} + \tfrac{5}{2}\log(kT) - 3\log h + 3 \quad (13)$$

Voorts is het duidelijk, dat de toename der inwendige energie bij de verdamping

$$U = -Nc + \tfrac{3}{2}kNT - 3kNT = -Nc - \tfrac{3}{2}kNT. \quad . \quad . \quad (14)$$

bedraagt [2].

Is nu S de entropie van een grammolekuul gas, dan bedraagt de entropietoename bij de verdamping

$$S - S' = \frac{U + \left(\frac{N}{n}v - \frac{N}{n'}v'\right)}{T} = -\frac{Nc}{T} - \tfrac{1}{2}kN - \frac{N}{n'}\frac{pv'}{T} \quad . \quad (15)$$

Voor S vindt men ten slotte uit (13) en (15)

$$S = kN\{\tfrac{5}{2}\log(kT) - \log p + \tfrac{3}{2}\log(2\pi m) - 3\log h + \tfrac{5}{2}\} \quad . \quad (16)$$

KOHNER en WINTERNITZ [3]) hebben de chemische constante van waterstof voor lage temperaturen, waarbij deze zich als een eenatomig gas gedraagt [4]), uit thermochemische gegevens berekend en, met de atmosfeer als drukeenheid, gevonden

$$C = -1{,}303$$

met een onzekerheid, die zij op hoogstens $\pm$ 0,15 schatten. Uit formule (16) berekenen zij

---

1) Wegens de konstante dichtheid $\frac{v'}{n'}$.

2) Een eventueele nulpuntsenergie ware hier en in de volgende §§ eenvoudig in c in rekening te brengen.

3) v. KOHNER und P. WINTERNITZ, Phys. Z.S. 15, 393 en 645 (1914).

4) A. EUCKEN, Sitz. Ber. Berl. Akad., 1 Febr. 1912.

$$C = -1{,}17,$$

wat men een zeer bevredigende overeenstemming mag noemen.

Andererzijds heeft O. STERN [1]) de entropie van eenatomig gasvormig jodium eveneens uit thermochemische gegevens afgeleid en een waarde gevonden, die zeer sterk van de uit (16) volgende afwijkt. Hij besluit hieruit, dat óf het warmtetheorema voor de reactie $2J_{vast} \rightleftarrows J_{2vast}$ niet geldig is, het entropieverschil voor $T=0$ dus eindig blijft, óf de dampspanning van eenatomig jodium met behulp van (16) niet juist kan worden berekend. Het eerste schijnt hij nogal waarschijnlijk te vinden. Mij dunkt, dat dit allebei op hetzelfde neerkomt. Het kan toch zeer goed zijn, dat het warmtetheorema alleen geldt voor stoffen die werkelijk bestaan en dit kan men van eenatomig vast jodium niet zeggen. De berekening van de dampspanning, zooals wij die in deze § hebben uitgevoerd, heeft dan geen zin meer: ook eenatomig gasvormig jodium kan bij lage temperaturen niet bestaan. De formules van deze en volgende §§ voor de entropieconstante zullen dan alleen voor zulke stoffen op geldigheid aanspraak kunnen maken, die ook bij lage temperaturen in denzelfden molekuulvorm voorkomen, zooals de edelgassen, de metaaldampen, voorts ook gassen als H_2, O_2, CO, J_2, enz., maar niet stoffen als J, Br of dergelijke. Natuurlijk blijft altijd nog de mogelijkheid bestaan, dat in de door STERN gebruikte gegevens een onverwacht groote fout schuilt.

§ 4. *Over de dampspanning eener tweeatomige vaste stof en de entropieconstante van het gas.*

Op overeenkomstige wijze kan men de dampspanning eener tweeatomige stof en de entropie van den damp berekenen, wanneer men aanneemt, dat ook hier de atoombewegingen uit sinustrillingen bestaan, waarbij nog komt, dat de twee atomen van één molekuul zich steeds op een bepaalden afstand van elkaar bevinden [2]) zooals zij ook in het gas voor een uitgebreid temperatuurgebied doen, het molekuul dus 5 vrijheidsgraden heeft. Het is dan nog noodzakelijk

---

[1]) O. STERN, Ann. d. Phys. 44, 497 (1914).

[2]) Wanneer de bestaansmogelijkheid der vaste stof beneden het gebied valt, waarbinnen de klassieke mechanica nog op de rotatie der molekulen mag worden toegepast, heeft de berekening natuurlijk geen direkte beteekenis en zal men liever een andere methode volgen; zie § 5.

Een eventueele wederkeerige trilling der atomen met een nulpuntsenergie $\frac{1}{2}h\nu$ zou bij uit zwaardere atomen bestaande molekulen den afstand slechts voor een praktisch onbeduidend bedrag veranderlijk maken; bij waterstof zou dit echter belangrijk zijn. (De waarde van ν is te berekenen uit de soortelijke warmte bij hooge temperaturen, het traagheidsmoment uit de proeven van EUCKEN en formules (16) en (17)).

aan te nemen, dat op een bepaald punt van het als kristal te denken vaste lichaam de door de atoomzwaartepunten gaande molekuulas slechts één bepaalde richting kan hebben, waarvan zij natuurlijk tengevolge der warmtebeweging periodiek om kleine hoeken zal afwijken. Neemt men dan nog aan, dat de beide atomen verschillend zijn, zoodat de tegenovergestelde richting niet hetzelfde beteekent en dus niet mogelijk is, dan vindt men voor de entropie van het gas [1])

$$S = kN\left\{\tfrac{7}{2} \log(kT) - \log p + \tfrac{3}{2} \log(2\pi m) + \log(2\pi J) - 5 \log h + \log(4\pi) + \tfrac{7}{2}\right\}, \quad (17)$$

en voor de constante a

$$\frac{a}{R} = \tfrac{7}{2} \log k + \tfrac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2} + \log \frac{2\pi J}{h^2} + \log(4\pi), \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

waarin J het hoofdtraagheidsmoment van een molekuul is, natuurlijk voor een as, die loodrecht staat op die, welke door de zwaartepunten der atomen gaat.

Neemt men daarentegen de beide atomen in het molekuul als volkomen gelijk en ononderscheidbaar aan, zoodat op ieder punt in het kristal de as van het molekuul evengoed om 180° gedraaid zou kunnen zijn, dan vindt men voor S, resp. a een $kN \log 2$ kleinere waarde. Men krijgt dan namelijk in de met (8) analoge formule i.p.v. $n'!$ den factor $2^{n'} n'!$.

In werkelijkheid zal men, althans in de meeste gevallen, moeten aannemen, dat ook 2 gelijksoortige atomen in een molekuul een verschillende rol vervullen, b.v. dat het eene positief, het andere negatief elektrisch is, of wel dat het molekuul een magnetisch moment bezit, dat zij dus wel te onderscheiden zijn en het molekuul op iedere plaats in het kristal maar één richting kan hebben. De formules (17) en (18) zullen dan algemeen geldig zijn.

§ 5. *Over de dissociatie van tweeatomige gasmolekulen.*

Tot dezelfde gevolgtrekking kan men komen, wanneer men de dissociatie van een tweeatomig gas statistisch-mechanisch onderzoekt en de formule (16) voor de entropie der éénatomige bestanddeelen als juist aanneemt.

Men moet dan aannemen, dat de atomen in het molekuul tegen elkaar met een frequentie ν trillen, zoodat de energie der trilling volgens de formule van Planck-Einstein $= \dfrac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + const.$ wordt.

Zij mocht voor de bij de verdamping in aanmerking komende tem-

[1]) Over de berekening zie men §§ 6 en 7.

peraturen worden verwaarloosd.[1]) Voor zeer groote waarden der trillingsenergie, die bij niet al te hooge temperaturen echter zoo zeldzaam zullen zijn, dat men ze voor de berekening der gemiddelde waarde mag verwaarloozen, is de wederkeerige beweging der atomen geen eenvoudige sinustrilling meer en bij nog grooter energiewaarde wordt de aantrekkende kracht tusschen de atomen zeer klein, zij raken van elkaar los en het molekuul is gedissocieerd.[2])

Men kan zich voorstellen, dat elk der (bolvormige) atomen een pool heeft en dat in het molekuul de beide polen samenvallen of door de warmtebeweging een kleinen afstand van elkaar zijn verwijderd, echter zóó, dat de door pool en middelpunt gaande assen der beide atomen steeds in elkaars verlengde vallen.

Wanneer de atomen van verschillende soort, zegge A en B, zijn, dan vindt men voor de evenwichtskonstante der reactie AB $\rightleftarrows$ A+B[3])

$$\frac{n^2{}_2}{n_1} = e^{-\frac{c}{kT}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{J} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{h} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi}}, \quad . \quad . \quad (19)$$

waarin n_2 resp. n_1 het aantal gesplitste resp. ongesplitste molekulen per volume-eenheid, m_A en m_B de massa's der atomen en J het traagheidsmoment van het molekuul is. c is de dissociatiewarmte, zooals die voor het absolute nulpunt zou zijn.

Voor lagere temperaturen gaat dit over in

$$\frac{n^2{}_2}{n_1} = e^{-\frac{c}{kT}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)^{3/2} \frac{1}{2Jh} \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Andererzijds is volgens de thermodynomica

$$\frac{n^2{}_2}{n_1} = A e^{-\frac{c}{kT}} T^C \left(\frac{1}{kT}\right)^{2-1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

waarin $log\, A = \frac{a_A + a_B + a_{AB}}{R}$, c dezelfde beteekenis heeft als in (20), terwijl C de algebraïsche som van de warmtecapaciteiten der reageerende gassen bij constanten druk, gedeeld door R, d. w. z. $= \frac{5}{2} + \frac{5}{2} - \frac{7}{2} = \frac{3}{2}$ is. a_A, a_B en a_{AB} zijn de in (1) gedefiniëerde entropieconstanten der gassen.

---

1) Aangenomen, dat een eventueele nulpuntsenergie niet zoo groot is, dat het traagheidsmoment er veranderlijk door wordt.

2) In werkelijkheid kan het natuurlijk voorkomen, dat de trillingen reeds voor kleine waarden der energie niet meer sinusvormig zijn; het is echter voorloopig niet mogelijk, dit theoretisch in rekening te brengen.

3) J. D. VAN DER WAALS Jr., Zittingsversl. Akad. Amsterdam, 22, 1131 (1914)

Men vindt door gelijkstelling van (20) en (21)

$$\tfrac{3}{2}\log m_A + \tfrac{3}{2}\log m_B - \tfrac{3}{2}\log m_{AB} - \log(2J) - \log h + \tfrac{1}{2}\log(kT) - \tfrac{1}{2}\log(2\pi) =$$
$$= \frac{a_A}{R} + \frac{a_B}{R} - \frac{a_{AB}}{R} + \tfrac{1}{2}\log T - \log k,$$

waarin $m_{AB} = m_A + m_B$ de massa van een molekuul AB is.

Substitueert men hierin voor a_A en a_B de uit (16) en (1) volgende waarden, dan vindt men

$$\frac{a_{AB}}{R} = \log J + \tfrac{7}{2}\log k - 5\log h + \tfrac{3}{2}\log m_{AB} + \tfrac{9}{2}\log 2 + \tfrac{7}{2}\log\pi,$$

overeenkomende met (18).

Wanneer wij nu echter de twee atomen van dezelfde soort aannemen, dan zullen wij bij de kinetische berekening voor de dissociatie-constante $\frac{n_2^2}{n_1}$ een half zoo groote waarde vinden: immers de kans, dat twee atomen samentreffen die zich kunnen vereenigen, is nu twee maal zoo groot als vroeger, terwijl het overige hetzelfde blijft.

Thermodynamisch echter vindt men een $4\times$ kleinere waarde: men moet dan namelijk in (21) $\frac{n_2 \times n_2}{n_1}$ vervangen door $\frac{(2n_2)^2}{n_1}$, terwijl de rechterzijde onveranderd blijft. Voor a_{AB} zouden we dus in dit geval, evenals in de vorige § een $R \log 2$ kleinere waarde vinden.

Daar men nu echter, zooals boven reeds gezegd, in het algemeen moet aannemen, dat twee gelijksoortige atomen bij chemische verbinding niet dezelfde rol vervullen, zullen wij aan de door VAN DER WAALS Jr. gemaakte veronderstellingen over de chemische krachten een iets algemeeneren vorm moeten geven. Wij nemen aan, dat elk atoom twee polen bezit, een positieve en een negatieve, en dat bij een bepaalde verbinding van twee ongelijksoortige atomen A en B steeds bv. de positieve pool van A met de negatieve van B in aanraking komt. Bij een verbinding van twee gelijksoortige atomen zal ook steeds de positieve pool van het eene met de negatieve van het andere verbonden zijn; in dit geval komt het er echter niet op aan, welk atoom door zijn positieve, welk door zijn negatieve pool verbonden is. Dit maakt het aantal verbindingsmogelijkheden nog $2\times$ zoo groot dan bij ongelijksoortige atomen en daar de kans van samentreffen alleen door het feit van het gelijkzijn der atomen reeds $2\times$ zoo groot wordt (zie boven), wordt ze nu dus $4\times$ zoo groot, wat met de thermodynamische formule overeenstemt, zoodat wij ook in dit geval aan a_{AB} de waarde (18) hebben toe te kennen.

Men moet echter in het oog houden, dat de veronderstellingen over de chemische krachten, die in deze § zijn gebruikt, wellicht

niet voldoende met de werkelijkheid overeenkomen; ook zijn zij reeds niet zuiver klassiek-mechanisch meer: wij hebben immers aangenomen, dat de atomen bij chemische verbinding een bepaalde relatieve oriënteering moeten hebben, terwijl wij toch van een rotatie der atomen geheel niet hebben gesproken. Men kan nog wel andere voorstellingen van de krachtwerkingen bedenken, maar de gebruikte lijkt mij wel de eenvoudigste en meest voor de hand liggende te zijn. Na wat aan het slot van § 3 is gezegd, zal het duidelijk zijn, dat de toepassing van (16) voor de entropie der eenatomige bestanddeelen, nl. in het geval van gelijksoortige atomen, vermoedelijk niet geoorloofd is.

De inhoud van deze § is dan nog slechts uit een theoretisch oogpunt interessant, nl. om te zien, hoe hetzelfde resultaat als in § 4 nog op andere wijze kan worden gevonden. Een derde afleiding van de entropieconstante der rotatie voor tweeatomige molekulen is door O. STERN [1]) gegeven met behulp van LANGEVIN's theorie van het paramagnetisme. Hieruit ziet men, dat deze afleiding alleen geldt voor het geval, dat de beide atomen niet dezelfde rol vervullen. De uitkomst komt met de onze overeen.

§ 6. *Algemeene formule voor de dampspanning eener meeratomige vaste stof en de entropie van den damp.*

Wij willen nu de dampspanning van willekeurige meeratomige vaste stoffen op analoge wijze berekenen, als wij dit in § 3 voor éénatomige hebben gedaan. Daarbij nemen wij (eenvoudigheidshalve) [2]) slechts aan, dat de damp een ideaal gas is, d. w. z. een gas met onafhankelijke molekulen, welks energie dus niet van het volume afhangt; de soortelijke warmte mag echter wel met de temperatuur veranderen, wanneer slechts de klassieke mechanica van toepassing blijft. De inwendige molekuulbewegingen behoeven dus niet uitsluitend uit draaiingen en sinustrillingen te bestaan. Voor de vaste stof laten wij natuurlijk de veronderstellingen van § 2 gelden, waarbij evenals in § 4 nog komt, dat op elke plek in het kristal het daar aanwezige molekuul slechts één bepaalde oriënteering kan hebben [3]).

Wij vinden zoo voor de waarschijnlijkheid, dat n van de N-molekulen tot den damp behooren, de met (10) analoge formule

---

[1]) O. STERN, Ann. d. Phys. **44**, 497 (1914).

[2]) In § 8 wordt aangetoond, dat de te vinden formule voor de entropie evengoed voor niet-ideale gassen en voor vloeistoffen geldt.

[3]) Het niet mogelijk zijn eener andere oriënteering is natuurlijk zoo op te vatten, dat daarvoor een zeer groote energie noodig zou zijn.

$$\left.\begin{array}{l}\log W(n) = \log I + \log \Phi - \frac{n'c}{kT} + N \log N - N \\ - n \log n + n + jn' \log (kT) - jn' \overline{\log v},\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (22)$$

waarin j het aantal vrijheidsgraden per molekuul,

$$\Phi = \int .. \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_1 \ldots dq_{jn}$$

is en de overige grootheden overeenkomstige beteekenis hebben als vroeger. ε is nu natuurlijk de geheele energie van de n gasmolekulen, $\frac{1}{I}$ de jN-voudige integraal

$$\int \ldots \int e^{-\frac{E}{kT}} dp_1 \ldots dq_{jN}.$$

Daar $3n$ van de jn coördinaten der gasmolekulen de posities der molekulaire zwaartepunten uitdrukken, komen zij in ε niet voor; hierdoor en wegens het boven gezegde is Φ van den vorm

$$\Phi = v^n \left[f(T) \right]^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

waarin de functie f een $(2j-3)$-voudige, slechts op één molekuul betrekking hebbende integraal is, die dus behalve van T nog slechts van de mechanische constanten der molekulen afhangt. Hieruit volgt, dat

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v} = \frac{n}{v} \Phi, \text{ of } \frac{\partial \log \Phi}{\partial \log v} = n \text{ is.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De vergelijking voor de waarschijnlijkste waarde van n, dus voor het thermodynamisch evenwicht, wordt:

$$0 = \frac{d \log \Phi}{dn} + \frac{c}{kT} - \log n - j \log (kT) + j \overline{\log v} . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Nu is

$$\frac{d \log \Phi}{dn} = \left(\frac{\partial \log \Phi}{\partial n}\right)_v + \left(\frac{\partial \log \Phi}{\partial v}\right)_n \frac{dv}{dn} = \frac{1}{n} \log \Phi + \frac{n}{v} \cdot \frac{v'}{n'} \cdot \left(\frac{dv}{dn} = \frac{v'}{n'}\right)$$

evenals in § 3.

Dus krijgt men

$$0 = \frac{1}{n} \log \Phi + \frac{n}{v} \cdot \frac{v'}{n'} + \frac{c}{kT} - \log n + j \overline{\log \frac{v}{kT}} . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

De entropie van de vaste stof is

$$S' = kjN\left(1 - \overline{\log \frac{hv}{kT}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Voorts is

$$S - S' = -\frac{Nc}{T} + \frac{E}{T} - kj\,N + \frac{p\left(\frac{N}{n}v - \frac{N}{n'}v'\right)}{T}, \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

wanneer E nu de energie van N molekulen gas

$$\frac{N}{n} \cdot \frac{1}{\Phi} \int \ldots \int \varepsilon\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_1 \ldots dq_{jn} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

is.

Uit (26), (27), (28) volgt, wanneer men bedenkt, dat $pv = knT$:

$$S = -kN \log n + \frac{kN}{n} \log \Phi - kj\,N \log h + \frac{E}{T} + kN,$$

of, wanneer men nu eenvoudigheidshalve $n = N$ stelt:

$$S = k \log \Phi - kN \log N + kN + \frac{E}{T} - kj\,N \log h. \quad . \quad . \quad (30)$$

De vrije energie is dus

$$F = E - TS = -kT \log \frac{\Phi}{h^{jN} N!} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Voor de entropie vindt men, hetzij door in (30) voor E de waarde (29) te substitueeren, hetzij door (31) naar T te differentieeren:

$$S = -k \int f \log f\, dG - k \log (h^{jN}) - k \log (N!), \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

waarin

$$\frac{1}{\Phi} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = f \quad \text{en} \quad dp_1 \ldots dq_{jN} = dG$$

gesteld is.

§ 7. *Berekening der entropie van gassen met willekeurige stijve molekulen.*

Wij willen nu de in de vorige § gevonden formules (31), resp. (32) op twee eenvoudige en algemeen voorkomende gevallen toepassen.

Men kan natuurlijk ten eerste weer de formule (16) van § 3 terugvinden. Voorts vindt men voor een gas, welks molekulen twee rotatie-vrijheidsgraden met het traagheidsmoment J bezitten en overigens stijf zijn,

$$S = k \left\{ \tfrac{3}{2} N \log \frac{2\pi mkT}{h^2} + \log \frac{v}{N!} + N \log \frac{2\pi JkT}{h^2} + N \log (4\pi) + \tfrac{5}{2} N \right\} \quad (33)$$

welke formule wij reeds in §§ 4 en 5 ontmoetten,

Voor stijve molekulen met drie rotatie-vrijheidsgraden en de hoofdtraagheidsmomenten J_1, J_2 en J_3 vindt men

$$S = k \left\{ \tfrac{3}{2} N \log \frac{2\pi mkT}{h^2} + \log \frac{v}{N!} + \tfrac{1}{2} N \log \frac{2\pi J_1 kT}{h^2} + \right. \\ \left. + \tfrac{1}{2} N \log \frac{2\pi J_2 kT}{h^2} + \tfrac{1}{2} N \log \frac{2\pi J_3 kT}{h^2} + N \log (8\pi^2) + 3N \right\} \quad . \quad (34)$$

Zonder op de berekening nader in te gaan, is het toch gemakkelijk, de analogie der formules (33), (34) en (16) in te zien. Schrijven wij laatstgenoemde in den vorm

$$S = k \left\{ \tfrac{3}{2} N \log \frac{2\pi mkT}{h^2} + \log \frac{v}{N!} + \tfrac{3}{2} N \right\},$$

dan zien wij, dat in elk der drie uitdrukkingen per vrijheidsgraad ten eerste een term $\frac{1}{2} N \log \frac{2\pi mkT}{h^2}$ resp. $\frac{1}{2} N \log \frac{2\pi JkT}{h^2}$ optreedt, al naar gelang het een van rechtlijnige of van draaiende beweging is. Voor de drie vrijheidsgraden van rechtlijnige beweging vindt men bovendien nog overal een term $\log \frac{v}{N!}$. Hierin is v de drievoudige uitgestrektheid van de coördinaten, die de plaats van het zwaartepunt van een molekuul aanduiden, terwijl het deelen door $N!$ door de verwisselbaarheid der molekulen wordt veroorzaakt, zooals in § 3 uitvoerig is uiteengezet. Voor de draaiende beweging vindt men in plaats van v in (33) 4π en in (34) $8\pi^2$. In (33) is 4π de tweevoudige uitgestrektheid der hoekcoördinaten, die de richting van die as van het molekuul aangeven, waarom het niet draait, terwijl hier in (34) nog een factor 2π bij komt, zijnde de uitgestrektheid van de derde hoekcoördinaat, die de nu wel plaats vindende draaiing om genoemde as aanduidt. Ten slotte staat overal per vrijheidsgraad nog een term $\frac{1}{2} N$.

§ 8. *Over de algemeene definitie der thermodynamische waarschijnlijkheid voor gassen en vloeistoffen.*

Uit de gewone statistische mechanica weet men, dat de veranderingen der uitdrukkingen (32) en (31) algemeen de verandering der entropie, resp. vrije energie voor veranderde waarden van v en T aangeven. Daar zij nu voor een systeem in één bepaalden toestand (ideaal gas), naar wij gezien hebben, de absolute waarden van S en F (d. w. z. die met de juiste additieve constante) aangeven, zullen zij dit voor alle toestanden moeten doen. Hierbij is natuurlijk in aanmerking te nemen, dat ε voor kleinere waarden van v ook nog van de onderlinge afstanden (en eventueel oriënteeringen) der molekulen kan afhangen.

De formules (31) en (32) zijn dus onder de gemaakte veronderstellingen algemeen geldig, ook voor niet-ideale gassen en voor vloeistoffen, welke laatste immers op continue wijze uit gassen kunnen ontstaan. Ook voor vaste stoffen zouden zij moeten gelden, wanneer men die op dezelfde wijze beschouwde ; daar men echter gewoon is, in dit geval de molekulen als niet verwisselbaar aan te zien, moet dan $N!$ resp. de term met $log\,(N!)$ worden weggelaten. Dit laatste is namelijk het geval, wanneer men zich de vaste stof denkt als een systeem van vaststaande „oscillatoren."

Hoewel wij de formules eigenlijk alleen algemeen bewezen hebben onder de aanname, dat het systeem zonder verlies van vrijheidsgraden in een ideaal vast lichaam kan overgaan, schijnt het toch plausibel, dat men er een algemeenere geldigheid aan mag toeschrijven. In § 5 hebben wij immers gezien, dat men ze voor een bepaald geval ook nog op andere wijze kan afleiden en het ligt voor de hand, dat dit ook in andere gevallen mogelijk zal zijn. Wij hebben echter tevens de vermoedelijke grenzen der geldigheid leeren kennen.

Wil men de veronderstelling, dat in een molekuul geen ononderscheidbare atomen voorkomen, laten vallen, dan zal men aan (32) nog een term $-kN\,log\,p$ moeten toevoegen, wanneer p het aantal verschillende wijzen is, waarop een molekuul met zichzelf tot dekking kan worden gebracht.

Men kan ten slotte aan (32) nog een anderen vorm geven. Wanneer men de integratie door een summatie vervangt en hierin steeds $dG = h^{jN}$ stelt, krijgt men

$$S = -k \Sigma f_i\, d\, G_i \cdot log\,(f_i\, d\, G_i) - k\,log\,(N!) - k\,log\,(p^N). \quad . \quad (35)$$

Bestaat nu een kanoniek ensemble uit een zoo groot aantal M systemen, dat het in een elementair gebied dG_i liggend aantal $M_i = Mf_i dG_i$ een groot getal is, dan kan men schrijven

$$MS = -k\Sigma Mf_i\, dG_i\, log\,(Mf_i\, dG_i) + kM\,log\,M - kM\,log\,(N!) - kM\,log\,(p^N) =$$
$$k\,log\,\frac{M!}{p^{MN}\,(N!)^M .\, M_1!M_2!M_3!\ldots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Daar dit de entropie is van een systeem van MN molekulen, moet de uitdrukking slechts afhangen van het produkt MN, onverschillig op welke wijze men dit in factoren heeft ontbonden. Men kan dit als volgt nader inzien.

Vervangt men in (35) N door MN, dan wordt volgens (23)

$$\Phi_{MN} = v_{MN}^{MN}\,[f(T)]^{MN} = (Mv_N)^{MN}\,[f(T)]^{MN} = M^{MN}\,\Phi^{MN}.$$

Dus wordt:

$$f_{iMN} = \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Phi} \right)_{MN} = \frac{f_{iN}^M}{M^{MN}},$$

daar, wanneer men overeenkomstige elementaire gebieden vergelijkt, $\varepsilon_{MN} = M\varepsilon_N$ is.

Voorts is $dG_{iMN} = h^{jMN} = (dG_{iN})^M$.

Verder is $\Sigma f_i dG_i$, genomen over een willekeurige groep elementaire gebieden, de waarschijnlijkheid, dat het systeem in één daarvan ligt; wanneer men nu deze groep zoo kiest, dat het er aan beantwoordende interval ε_{MN} gelijk aan het M-voudige van dat van de met de groep vergeleken groep van een stelsel van N molekulen wordt, dan moet klaarblijkelijk

$$(\Sigma f_i dG_i)_{MN} = (\Sigma f_i dG_i)_N$$

zijn.

Daar men nu het interval $\Delta\varepsilon$ van ε zoo klein kan kiezen, dat $\frac{\Delta\varepsilon}{kT} = 0$ te stellen is, kan men bij de summatie over een groep het argument van de logarithme in (35) constant stellen.

Hierdoor krijgt men

$$S_{MN} = -k\,\Sigma f_{iMN}\,dG_{iMN} \log (f_{iMN}\,dG_{iMN}) - k \log (MN)! - k \log (p^{MN}) =$$

$$-k\Sigma f_i dG_i \log \left(\frac{f_{iN}^M}{M^{MN}} [dG_{iN}]^M \right)$$

$$-kMN \log M - kMN \log N + kMN - kMN \log p = -kM\Sigma f_i dG_i \log (f_i dG_i)$$

$$+ k(MN \log M) \,.\, (\Sigma f_i\, dG_i) + \text{etc.} =$$

(daar $\Sigma f_i dG_i = 1$ is)

$$-kM\Sigma f_i\, dG_i \log (f_i dG_i) - kMN \log N + kMN - kMN \log p = MS_N,$$

wat wij nu hebben afgeleid uit een alleen van het produkt MN afhangende uitdrukking, die wij echter natuurlijk, wat M en N betreft, verschillend hebben moeten behandelen.

Prof. LORENTZ, wiens mededeeling „*Opmerkingen over de theorie der eenatomige gassen*" [1]) voor mij de aanleiding was om mij met de behandelde problemen bezig te houden, wijst mij, onder verschillende waardevolle opmerkingen, waarvoor ik veel dank verschuldigd ben, er op, dat ik nu weliswaar heb aangetoond, dat men mijn formules voor de thermodynamische waarschijnlijkheid van het

---

[1]) H. A LORENTZ, Zittingsversl. Akad. Amsterdam, **23**, 515 (1914).

gas als geschikte rekenvoorschriften kan beschouwen, maar nog niet begrijpelijk heb gemaakt, hoe men deze door beschouwing van het gas alleen zou kunnen afleiden, in het bijzonder, waarom men daarbij eigenlijk door N! zou moeten deelen. Dit is een moeilijke quaestie. Eenige verwantschap er mee heeft de volgende:

Wij hebben gezien, dat een tweeatomig gas, welks molekulen uit volkomen gelijke atomen bestaan, bij hoogere temperaturen een $k\, log\, (2^N)$ kleinere entropie moet hebben, dan wanneer de atomen verschillend zijn. Zal nu niet de soortelijke warmte van het gas bij lage temperaturen in beide gevallen een ander verloop moeten hebben en hoe zou men dit kunnen verklaren? Of zal soms de entropie van het bij zeer lage temperaturen toch van een thermodynamisch oogpunt eenatomige gas niet door (16) worden voorgesteld, maar een $kN\, log\, 2$ kleinere waarde hebben? Dit lijkt, op het eerste gezicht althans, toch onwaarschijnlijk. Een volkomen bevredigend antwoord op deze quaesties is wel eerst van een algemeene quantentheorie te verwachten.

Intusschen kan men over het deelen door $N!$, ook zonder de vaste phase er bij te halen, wel iets zeggen. Gesteld men bezit de algemeene quantentheorie. Men komt tot de gevolgtrekking, dat men bij de bepaling der thermodynamische waarschijnlijkheid niet met oneindig kleine gebieden moet rekenen, maar met zulke van een bepaalde eindige grootte. Dit geldt zonder meer echter slechts voor systemen, waarvan alle molekulen verschillend zijn. Bij een gas, waarbij dit het geval is, zou men er niet van kunnen spreken, dat de entropie evenredig met de stofmassa was, zij zou veeleer een term $k\, log\, N!$ bevatten. Nu is echter de entropie van een mengsel van verschillende gassen $k\, log \dfrac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots}$ grooter, dan wanneer de gassen gelijk zijn, wat men voor groote getallen n_1 enz. thermodynamisch kan afleiden, terwijl het voor de hand ligt, het ook voor kleine n's als geldig aan te zien, (n_1 enz. zijn natuurlijk de aantallen der molekulen van de verschillende soorsten, N is $= \Sigma n_i$). Zijn nu alle n's $= 1$, met andere woorden bestaat het gas uit allemaal verschillende molekulen, dan zal dus de entropie $k\, log\, (N!)$ grooter zijn, dan voor een uit louter gelijke molekulen bestaand gas. Voor het laatste zal men dan van de oorspronkelijke entropie-uitdrukking $k\, log\, (N!)$ moeten aftrekken. Dergelijke overwegingen waren het, die mij oorspronkelijk tot het deelen door $N!$ en de formule (16) geleid hebben.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN doet eene mededeeling, mede namens Mej. HOEFLAKE: „*Over de nitratie van eenige phenolderivaten*".

Mej. HOEFLAKE heeft zich bezig gehouden met de nitratie van een aantal phenylesters, n.l. het tri-, di- en monophenylphosphaat, het diphenylcarbonaat, phenylmethylcarbonaat en verder van de esters van drie verzadigde vetzuren, n.l. van azijnzuur, isovaleriaanzuur en stearinezuur. Hierbij was zeer opvallend, dat de phosphorzure en koolzure esters zich glad tot mononitroproducten lieten nitreeren, terwijl de esters der vetzuren daarbij nagenoeg dezelfde moeielijkheden opleverden als de nitratie van phenol zelf of van zijne aethers, met name anisol.

Bij de vetzure phenylesters kon daarom het gehalte aan de beide isomeren, o- en p-nitroverbindingen, ook slechts bij benadering worden vastgesteld, terwijl dit bij de andere esters zeer goed gelukte. De gevonden waarden zijn in onderstaand tabelletje samengevat:

Genitreerde stof	Gehalte van o-verb. in °/₀.
Triphenylphosphaat	5.5, 5.6
Diphenylphosphaat	15.3, 16.0
Monophenylphosphaat	16.0, 16.3
Diphenylcarbonaat	10.7, 10.7
Phenylmethylcarbonaat	15.2, 14,9

Er werden in al de onderzochte gevallen enkel de ortho- en de para-nitroverbindingen gevormd. Hunne verhouding werd bepaald door de esters te verzeepen, en het o-nitrophenol met waterdamp over te distilleeren. Aan dit distillaat werd nu eene passende hoeveelheid phenol toegevoegd en daarna het maximumpunt der ontmenging van het zoo verkregen binaire systeem bepaald. Het bleek, dat het binaire ontmengpunt water + phenol door o-nitrophenol vrij sterk wordt verhoogd, daarentegen p-nitrophenol daarop slechts een geringen invloed heeft. Daar bij de distillatie met waterdamp ook altijd eenig p-nitrophenol mede overgaat bracht deze toevallige omstandigheid geen storing in de bepalingen teweeg.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt eene mededeeling aan van den Heer R. A. WEERMAN: *„Inwerking van natriumhypochloriet op amiden van α-oxyzuren. Een nieuwe afbrekingsmethode van suikers”.*

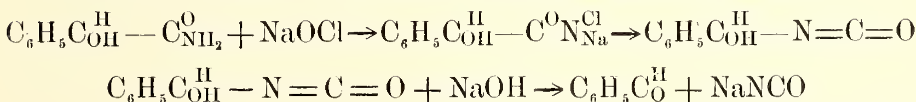
(Mede aangeboden door den Heer S. HOOGEWERFF)

In een vorige mededeeling [1]) werd door mij een methode beschreven voor het afbreken van amiden van *α-β* onverzadigde zuren tot de één koolstofatoom minder bevattende aldehyden.

Het scheen nu mogelijk op dezelfde wijze amiden van *α*-oxyzuren af te breken. Het experiment heeft deze onderstelling bevestigd. Als eenvoudig voorbeeld werd eerst onderzocht de inwerking van natriumhypochloriet op het amide van amandelzuur. Dit geeft vlot benzaldehyde. Daar het amide in water onoplosbaar is, werd in methylalcoholische oplossing gewerkt. Dat bij deze reactie een intramoleculaire atoomverschuiving plaats heeft, analoog aan die bij HOFMANN's reactie, bleek hieruit, dat bij toevoegen van hydrazinesulfaat aan de reactievloeistof en neutraal maken, naast benzalazine, benzalsemicarbazon en ook een weinig azodicarbonamide ontstond, die met aether en alcohol gemakkelijk te scheiden waren.

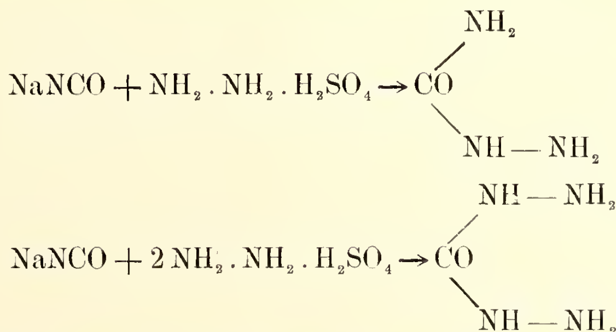
Uit het optreden der twee laatstgenoemde verbindingen volgt noodzakelijk, dat bij de reactie natriumisocyanaat ontstaat.

De loop der reactie kan dus als volgt voorgesteld worden:



$$C_6H_5C^{H}_{OH}-C^{O}_{NH_2}+NaOCl \rightarrow C_6H_5C^{H}_{OH}-C^{O}N^{Cl}_{Na} \rightarrow C_6H_5C^{H}_{OH}-N=C=O$$

$$C_6H_5C^{H}_{OH}-N=C=O+NaOH \rightarrow C_6H_5C^{H}_{O}+NaNCO$$



$$NaNCO+NH_2.NH_2.H_2SO_4 \rightarrow CO\begin{matrix}NH_2\\NH-NH_2\end{matrix}$$

$$NaNCO+2\,NH_2.NH_2.H_2SO_4 \rightarrow CO\begin{matrix}NH-NH_2\\NH-NH_2\end{matrix}$$

Bij deze *α*-oxyzuren is het halogeenamide niet te isoleeren, daar de reactie vrijwel momentaan verloopt. De reactie onderscheidt zich

---

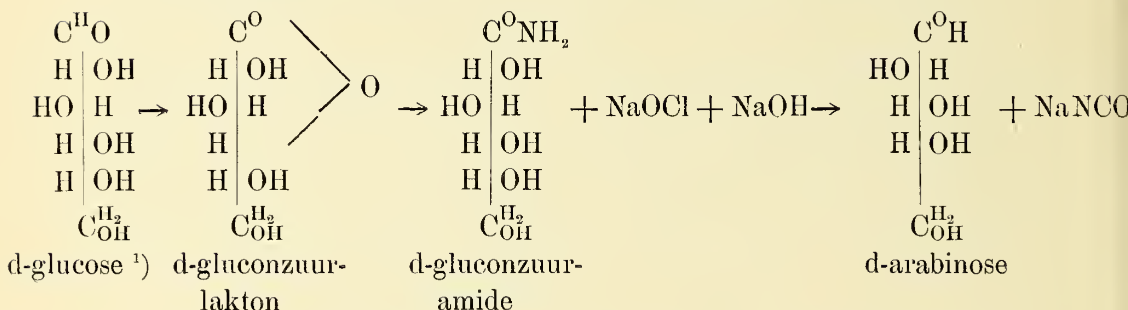
1) Verslagen Kon. Acad. van Wetenschappen 1909, 977. Uitvoerige mededeeling in LIEBIG's Annalen 401, 1 [1913].

verder ook in zooverre van die bij verzadigde en onverzadigde zuuramiden, dat daar uit de isocyaanzure esters carbaminezure zouten of urethanen ontstaan, die dan door verzeeping aminen of aldehyden geven, terwijl hier bij de α-oxyzuren de isocyanaatgroep als zoodanig wordt afgesplitst.

Nadat de gang der reactie bij amandelzuuramide was vastgesteld, werd zij toegepast op amiden van zuren, die door oxydatie van suikers ontstaan en zoo een nieuwe afbrekingsmethode voor suikers verkregen.

Afbreking van d-glucose.

De gang der reactie wordt door het volgende schema weergegeven:



Het d-gluconzuuramide werd verkregen door ammoniak te leiden in de absoluut alcoholische oplossing van het lakton. Het kristalliseert in naalden van smeltpunt 142°—143° $[\alpha]_D^{12} = + 33{,}8°$. De draaiïng in waterige oplossing gaat langzaam achteruit, waarschijnlijk door verzeeping. In onzuiveren toestand is het amide reeds bereid door IRVINE, THOMSON, GARRETT. [2])

De uit het amide met alkalische hypochlorietoplossing verkregen d-arabinose werd als diphenylhydrazon geïsoleerd. [3]) Het smolt bij 202°—203° (gecorr. 206°—207°). TOLLENS en MAURENBRECHER [4]) geven als smeltpunt 204°—205°.

0,1348 gr. gaven 10,4 c.c.N bij 14° C en 755 mm.

Gevonden: 8,97 °/₀ N

Berekend voor $C_{17}H_{20}O_4N_2$: 8,86 °/₀ N

---

1) Voor het gemak wordt voor de suikers hier de aldehydeformule gebruikt.

2) J. Ch. Soc. 103, 245 [1913].

3) NEUBERG, Zeitschr. f. physiologische Ch. 35, 34 [1902].

4) Ber. 38,500 [1905]. De opgave van NEUBERG, dat het smeltpunt 218° is, is onjuist (zie TOLLENS).

Het smeltpunt van een proefje diphenylhydrazon, bereid uit d-arabinose, dat ik door bemiddeling van Prof. BLANKSMA uit het laboratorium van het Departement van Financiën te Amsterdam ontving en dat volgens de methode van RUFF bereid was, smolt eveneens bij 202°—203°; een mengsel van beide smolt bij dezelfde temperatuur.

De opbrengst aan hydrazon bedroeg 50 % van de theoretische, berekend op amide.

Uit het diphenylhydrazon werd met formaldehyde de d-arabinose in vrijheid gesteld. Smeltpunt 156°—157° $[\alpha]_D^{10} = -105,7°$ (24 uur na de oplossing)

0,1018 gr. gaven 0,1488 gr. CO_2 en 0,0633 gr. H_2O.

Gevonden: 39,86 % C; 6,90 % H

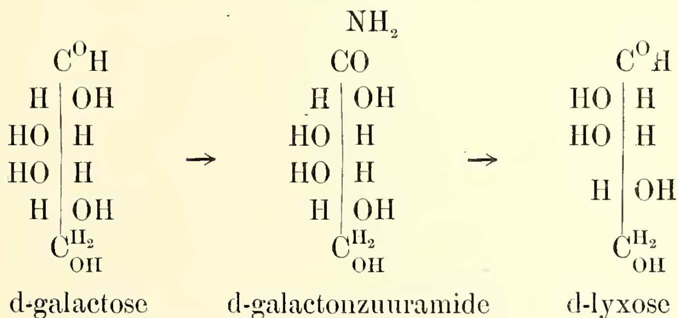
Berekend voor $C_5H_{10}O_5$: 40 % C; 6,67 % H

Dat bij de oxydatie van het α-gluconzuuramide met natriumhypochloriet ook natriumisocyanaat ontstaat, werd aangetoond door toevoegen van hydrazinesulfaat, neutraal maken en vervolgens benzaldehyde toevoegen.

Het ontstane neerslag bevatte naast benzalazine, benzalsemicarbazon, die met aether gescheiden werden.

Afbreking van d-galactose.

d-galactose werd geheel op dezelfde wijze afgebroken tot d-lyxose.



d-galactose d-galactonzuuramide d-lyxose

De d-lyxose werd als parabroomphenylhydrazon[1]) geïsoleerd. Smeltpunt 156°—157°.

0,1488 gr. gaven 11,3 c.c. N bij 16° C. en 762 m.m.

Gevonden: 8,83 % N.

Berekend voor $C_{11}H_{16}O_4N_2$ Br.: 8,75 % N.

[1]) ALBERDA VAN EKENSTEIN en BLANKSMA, Chem. Weekbl. 11, 191 [1914]. LEVENE en LA FORGE, Journ. of Biol. Ch. 18, 325 [1914].

Bij menging met een proefje p-broomphenylhydrazon van d-lyxose, volgens de methode van RUFF bereid, die ik eveneens uit het laboratorium te Amsterdam ontving, bleef het smeltpunt onveranderd.

Ik wil er op wijzen, dat de bereiding van de amiden der penton- en hexonzuren gemakkelijk is uit te voeren, daar de laktonen niet in gekristalliseerden toestand behoeven geïsoleerd te worden. Uit d-galaktonzuurcalcium verkreeg ik bijv. met eene opbrengst van 95 % het d-galaktonzuuramide. Mannonzuur- en arabonzuur-amide ontstaan ook vlot op deze wijze. Bij gluconzuuramide is de opbrengst minder goed doordat de laktonvorming niet normaal plaats heeft. [1])

Met de toepassing van de boven beschreven afbrekingsmethode op andere suikers o.a. op pentosen ben ik bezig.

De uitvoerige mededeeling volgt te anderer plaatse.

Prof. BLANKSMA betuig ik mijn dank voor de welwillendheid, waarmede hij mij in de gelegenheid stelde in het organisch-chemisch laboratorium te werken.

Leiden, Februari 1915.

Organisch-Chemisch Laboratorium der Universiteit.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST: „*Over Interferentie-verschijnselen, te verwachten wanneer Röntgenstralen door een tweeatomig gas gaan.*"

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

Zooals bekend is heeft W. FRIEDRICH [2]) geconstateerd, dat een bundel Röntgenstralen, die door kleefwas en andere amorphe *vaste* lichamen gaat, op een daarachter geplaatste photographische plaat interferentieringen geeft. *Vloeibare* paraffine geeft ook een ring, die echter niet een maximum van donkerheid, maar een inflexiepunt van de afname der donkerheid voorstelt. FRIEDRICH bespreekt in 't kort twee mogelijke verklaringen der waargenomen verschijnselen:

a. De vaste, amorphe lichamen kan men zich opgebouwd denken uit kleine kristalletjes. De interferentievlekjes van de verschillende gelijkmatig naar alle richtingen gedraaide individuen sluiten zich op de photographische plaat tot ringen aaneen;

---

[1]) NEF, LIEBIG's Annalen 403, 322 [1914].

[2]) W. FRIEDRICH, Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstralen: Phys. Zschr. 14, (1913), p. 317.

b. Bij de vaste amorphe lichamen en in 't bijzonder van de vloeistoffen is „die Anordnung der Teilchen eine vollkommen regellose". Bij den doorgang van Röntgenstralen door zulk een amorph medium zou men te doen hebben met een analoog verschijnsel als bij den doorgang van lichtstralen door een met lycopodiumpoeder bestrooide glasplaat. [1])

De omstandigheid, dat ook bij vloeibare paraffine een interferentiering optreedt, haalt FRIEDRICH speciaal ten gunste van de tweede verklaring aan en dus spreekt hij het vermoeden uit dat men hier „es mit Beugung am Molekül resp. Atom zu Tun habe".

E. HUPKA [2]) beproeft, als ik het juist begrepen heb, weer een andere verklaring te geven, waarbij de *gemiddelde afstand* der moleculen als „tralieconstante" beslissend is.

Een betrouwbaar invoeren van statistische overwegingen, waarop de berekening der donkere ringen moet berusten, schijnt mij zelfs voor vloeistoffen niet gemakkelijk te zijn wegens de compacte ligging der moleculen en in 't bijzonder wegens de onbekende verbindingen (associatie) van naburige moleculen.

Daarom zij het mij veroorloofd in het volgende kort erop te wijzen, dat het probleem bij doorgang van Röntgenstralen *door een twee-atomig gas* aanmerkelijk eenvoudiger is. Of de *experimenteele* moeilijkheden overwonnen kunnen worden, kan ik niet beoordeelen; in geval dit wel zoo is, zou men langs dezen weg eenige nieuwe gegevens over de ligging der atomen in het gasmolecuul kunnen verkrijgen.

§ 1. Laat op een geïsoleerd tweeatomig gasmolecuul homogene vlakke Röntgengolven vallen. Beide atomen zenden secundaire golven uit, die in de geheele ruimte met elkander interfereeren. Wij vatten in het oog de interferentie in een willekeurig punt P van een vlak E (photographische plaat), die normaal op de invalsrichting van de Röntgengolven op den afstand D achter het molecuul ligt. D mag als oneindig groot worden beschouwd tegenover den centraalafstand a der beide eenvoudigheidshalve gelijk gedachte atomen van het molecuul.

Geeft men consecutief aan de moleculas alle mogelijke richtingen, doordat men het molecuul om een der beide atomen A_1 draait, dan verandert het phasenverschil, waarmee de secundaire golven van A_1

[1]) DRUDE, Optik I, Afd. Kap. IV; M. LAUE, Beugungserscheinungen an vielen unregelmässig verteilten Teilchen. Sitzber. d. preuss. Akad. 1915.

[2]) E. HUPKA, Die Interferenz der Röntgenstrahlen Samml. Vieweg, Heft 18 (1914), p. 62.

en A_2 in het punt P interfereeren, dus de intensiteit der straling daar ter plaatse.

Men berekent de *gemiddelde* intensiteit in het punt P en vraagt: *hoe verandert deze gemiddelde intensiteit met de ligging van P op de plaat E?*

Om redenen van symmetrie is de gemiddelde intensiteit natuurlijk voor al die punten P dezelfde, waarvoor de richting molecuul → punt P met de invalsrichting der Röntgengolven denzelfden hoek φ vormt. Bij vergrooting van φ verandert echter de gemiddelde intensiteit *oscillatorisch* namelijk als:

$$1 + \frac{\sin 2\pi\varrho}{2\pi\varrho} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)^{1})$$

als:

$$\varrho = \frac{2a}{\lambda} \sin\frac{\varphi}{2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

[λ is de golflengte van de Röntgenstralen; a de afstand der beide — *puntvormig gedachte* [2]) — atomen van elkander].

De consecutive maxima en minima van (1) verhouden zich als [3]):

2 : 0,78 : 1,13 : 0,91 : 1,07

en liggen bij:

$$2\pi\varrho = 0;\ 4,49;\ 7,72;\ 10,90;\ 14,07.$$

De volgende tabel geeft de overeenkomstige waarden van φ bij verschillende waarden van $\frac{a}{\lambda}$:

$\frac{a}{\lambda}$	φ_0	φ_1	φ_2	φ_3
1/2	0°	90°	—	—
1	0	41	71°	114°
2	0	21	34	50
3	0	14	22	32

§ 2. In plaats van een enkel tweeatomig gasmolecuul wordt nu

1) Zie Aanhangsel,

2) Het is doelmatig zich voorloopig te beperken tot deze schematiseering, totdat het experiment een vingerwijzing geeft voor eventueel noodzakelijke verfijningen van het schema.

3) Vergel. de tabellen over $\frac{\sin X}{X}$ bij Jahnke u. Emde. Functionentafeln.

een geheele gasmassa bestraald; de dimensies van de bestraalde hoeveelheid zullen echter tamelijk klein tegenover den afstand tusschen het gas en de photographische plaat E (b.v. 1 mm. tegenover 5 cm.) zijn.

Wij beweren [1]):

De donkere ringen op de photographische plaat zullen dan — afgezien van een kleine vermindering der scherpte — nog altijd door vergelijking (1) *voorgesteld worden.*

De vermindering der scherpte komt overeen met de kleine veranderingen in ligging en grootte, die de ringen (1) ondergaan, indien men het middelpunt van het in § 1 beschouwde molecuul consecutief alle punten van het kleine bestraalde gebied laat doorloopen.

§ 3. Aan de experimenteele realiseering dezer ringen staan wel is waar groote, maar misschien toch wel te overwinnen moeilijkheden in den weg.

1. De vermoedelijk zeer geringe intensiteit der geheele secundaire straling. In ieder geval zal men dampen kiezen, wier atomen zoo zwaar mogelijk zijn. [2])

2. De opvallende straling moet zoo homogeen mogelijk zijn of toch een zoodanige intensiteitsverdeeling in het spectrum bezitten, dat tenminste de eerste ring niet geheel vervloeit. Om in dit laatste geval uit de verdeeling van licht en donker nog a te kunnen berekenen, moet de spectrale verdeeling uit interferentiefiguren bij kristallen bekend zijn.

3. Opdat de eerste ring op gunstige waarden van φ valt moet $a : \lambda$ zeker grooter dan één zijn (zie de tabel in § 1).

4. Eventueel zouden de donkere ringen kunnen storen, die van het amorphe glazen vat afkomstig zijn, waarin de damp bevat is. [3]) Men zou dan misschien het amorphe glas b.v. door glimmer moeten vervangen.

AANHANGSEL.

De secundaire golven die twee atomen A, B naar een bepaald punt P der photographische plaat zenden, geven daar ter plaatse te zamen de evenwichtsverstoring

$$M \sin p\,(t - \tau_A) + M \sin p\,(t - \tau_B) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

---

[1]) Zie Aanhangsel.

[2]) Of eventueel oplossingen; maar hier zijn de verschijnselen theoretisch meer gecompliceerd.

[3]) Bij de experimenten van FRIEDRICH met kleefwas zijn zij niet opgetreden.

Het tijdgemiddelde van het quadraat van (α), — genomen over een periode, is:

$$\frac{M^2}{2}[1 + 2\,cos\,p\,(\tau_A - \tau_B) + 1] = M^2\,[1 + cos\,p\,(\tau_A - \tau_B)] \quad . \quad (\beta)$$

Behooren de beide atomen A, B tot twee *verschillende* moleculen van het gas, dan neemt gedurende den expositietijd tengevolge van de onafhankelijke beweging der moleculen de grootheid $cos\,p\,(\tau_A - \tau_B)$ even dikwijls even groote positieve en negatieve waarden aan, zoodat hier het tijd-gemiddelde van $cos\,p\,(\tau_A - \tau_B)$ gelijk aan nul wordt.

Anders is het voor twee atomen die tot *hetzelfde* molecuul behooren. We splitsen hier het nemen van het tijd-gemiddelde in twee phasen: *I.* Alle mogelijke oriënteeringen van de as van het twee-atomige molecuul, terwijl het eene atoom vastgehouden wordt. *II.* Herhaling van deze middelwaarde-bepaling voor alle mogelijke liggingen van dat atoom binnen de (doorstraalde) gasruimte.

Middelwaarde-bepaling I.

Zij CA een invallende Röntgenstraal, AD de secundaire straal die van atoom A naar het punt P der photographische plaat gaat. Wat is de meetkundige plaats van alle liggingen van het atoom B, waarvoor het wegverschil

$$CDA - EBF = \Delta$$

één en dezelfde waarde heeft? [1]) Antwoord: Beschrijf om A een bol met straal gelijk aan den vasten afstand der atomen AB $= a$. Snijd dezen bol met het vlak B'YB, dat ⊥ op het vlak van teekening CAD staat, en evenwijdig is aan de rechte lijn AU.[2]). De cirkel BB' volgens welke dit vlak den bol snijdt is de gezochte meetkundige plaats; voor alle punten ervan is

$$EBF = E'B'F'.$$

Alle geven ze dus tegenover CAD een en 'tzelfde gangverschil, dat ook door

$$\Delta = XYZ - CAD$$

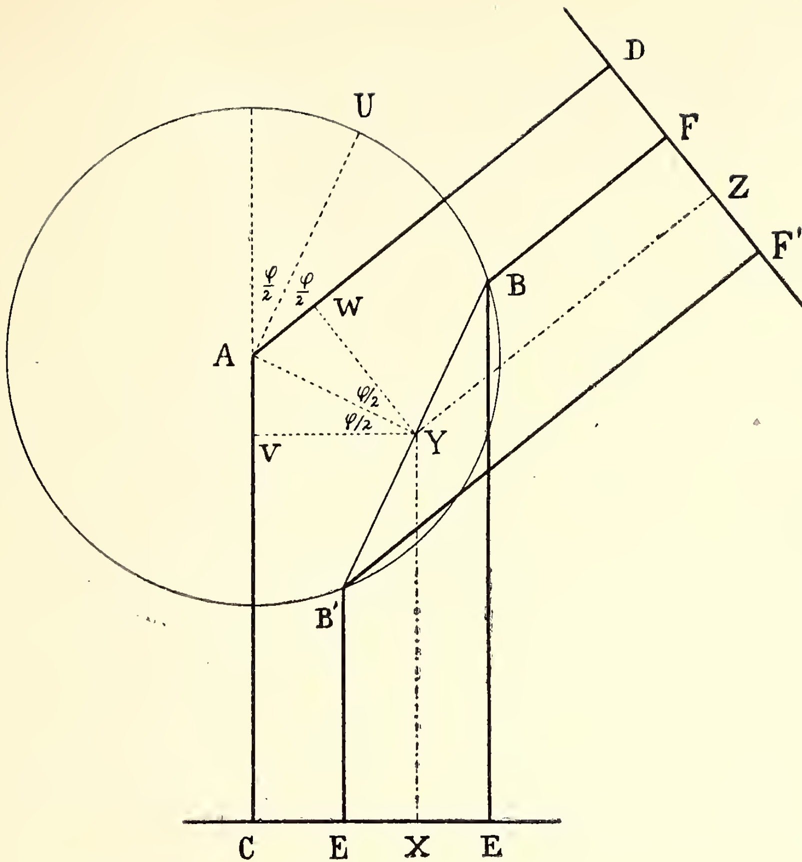
voorgesteld kan worden, ten slotte ook door

$$\Delta = VAW = 2\,(AY)\,sin\,\frac{\varphi}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

---

1) AB is zoo klein tegenover AP en BP, dat men AP en BP als evenwijdig mag beschouwen en daarom Δ als het wegverschil waarmede de secundaire golven van A en B in P aankomen.

2) Een spiegel evenwijdig aan het vlak B'YB zou juist de stralen EB', XY, EB in de richting B'F', YZ, BF weerkaatsen.



In verband hiermee is

$$\cos p\,(\tau_A - \tau_B) = \cos \frac{p\Delta}{c}\,, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (d)$$

en de middelwaarde-bepaling I bestaat nu daarin, dat men (d) over alle zone's van den bol evenwijdig aan BB' integreert en door het oppervlak van den bol deelt.

Stelt men

$$AY = h\,,$$

dan geeft dit:

$$\frac{1}{4\pi a^2}\int_{-a}^{+a} dh\,.\,2\pi a\,.\cos\frac{p\Delta}{c} = \frac{1}{a}\int_{0}^{a} dh \cos\left\{\frac{2p}{c}\,h \sin\frac{\varphi}{2}\right\} =$$

$$= \frac{c}{2ap\sin\frac{\varphi}{2}}\int_{0}^{2\pi\rho} du \cos u = \frac{\sin 2\pi\varrho}{2\pi\varrho}\,.$$

Hierin is ter bekorting

$$\frac{2ap}{c} \sin\frac{2}{\varphi} = 2\pi\varrho$$

gesteld.

Wij krijgen hiermee dus de donkere ringen

$$M^2\left(1+\frac{\sin 2\pi\varrho}{2\pi\varrho}\right)$$

waarvan in § 1 sprake was.[1])

Middelwaarde-bepaling II.

Daar de afstanden van Röntgenbuis tot molecuul, en van molecuul tot photografische plaat enorm groot zijn tegenover den afstand $AB=a$, konden we tot nu toe zoo rekenen, alsof het om een interferentieprobleem van FRAUENHOFER ging. Laat men nu echter voor de middelwaarde-bepaling II het molecuul alle liggingen in de doorstraalde ruimte innemen, dan zijn deze molekuulverschuivingen practisch nog oneindig klein tegenover den afstand Röntgenbuis, maar niet tegenover den afstand tot molecuul, molecuul tot plaat. In verband hiermee gaan bij de kleine verschuivingen van het molecuul *evenwijdig* aan de photographische plaat de donkere ringen over een even grooten afstand mee. Bij verschuiving *loodrecht* op de plaat treedt een kleine vergrooting of verkleining van de ringen op. Men ziet dat dit een geringe vervaging aan de ringen geeft.

Geophysica. — De Heer VAN DER STOK biedt namens den Heer P. H. GALLÉ eene mededeeling aan: „*Over het verband tusschen veranderingen in de Passaatwinden van den Atlantischen Oceaan en schommelingen in waterstand en watertemperatuur in de Noordelijke zeeën van Europa.*"

(Mede aangeboden door den Heer LELY).

1. Uit onderzoekingen op hydrodynamisch en oceanographisch gebied is gebleken, dat in de Noord- en Oostzee, de Zee van Noorwegen en de Barentszee een verschijnsel optreedt, dat zich op tweeërlei wijze kenbaar maakt:

1) De factor M^2 verandert natuurlijk ook nog met φ; misschien zoo als $\cos^2\varphi$. Wij zien echter in § 1 voorloopig van deze verandering af om een aanvankelijk overzicht te verkrijgen.

a. Uit peilschaalwaarnemingen aan de Nederlandsche [1]) en Noorsche [2]) kust, de Zweedsche, Duitsche [3]) en Finsche [4]) Oostzeekust is gebleken, dat er een jaarlijksche periode in den waterstand bestaat met een minimum in het voorjaar en een maximum met secundairmaximum, gescheiden door een duidelijk minimum, in het najaar.

b. Verder blijkt uit temperatuur- en zoutgehaltebepalingen op 100 of meer Meter diepte in de Noordzee [3]), de Barentszee [5]) en de Zee van Noorwegen [6]), dat ook in de temperatuur en het zoutgehalte van de onderlagen een periode voorkomt met een minimum in het voorjaar en een maximum in het najaar.

Op verschillende wijzen is getracht het verschijnsel, welks algemeenheid eerst in de laatste jaren bekend werd, te verklaren.

Van der Stok, destijds meenende, dat het verschijnsel beperkt was tot de zuidelijke Noordzee en de Oostzee, komt, na een verklaring gezocht te hebben in de stuwwerking van den wind, zooals die bij ons op de kust heerscht, tot de volgende gevolgtrekking [7]).

„Eene vergelijking van deze (wind)resultaten met die, welke de periodieke en niet periodieke schommelingen van het zeeniveau aangeven, laat zien, dat — ofschoon men eenige overeenstemming kan aanwijzen, zooals de duidelijke November-minima — een werkelijke samenhang niet bestaat. Noch het minimum van den waterstand in April, noch het maximum in October kunnen verklaard worden als een gevolg van stuw-werking van den wind op onze kust. Een nauwkeuriger onderzoek, zoowel van den jaarlijkschen gang van de waterhoogte als van het windsysteem, zoowel op de Nederlandsche als de geheele Noordzeekust is gewenscht."

---

[1]) Koninklijk Nederlandsch Meteorologisch Instituut N⁰. 90.
J. P. van der Stok. Etudes des phénomènes de marée sur les côtes néerlandaises. I. Analyse des mouvements périodiques et apériodiques du niveau de la mer, 1904.

[2]) H. Geelmuyden. Resultater af Vandstands Observationer paa den Norske Kyst. Hefte VI, 1904.

[3]) Otto Pettersson. Ueber die Wahrscheinlichkeit von periodischen und unperiodischen Schwankungen in dem Atlantischen Strome und ihren Beziehungen zu meteorologischen und biologischen Phaenomenen. Rapports et Procès Verbaux du Conseil Permanent pour l'Exploration de la mer. Vol. III, 1905.

[4]) Rolf Witting. Finländische Hydrographische-Biologische Untersuchungen N⁰. 7, Helsingfors 1912.

[5]) L. Breitfusz. Oceanographische Studiën über das Barentsmeer. Petermanns Geogr. Mitth. 1904 Heft II.

[6]) Report on Norwegian Fishery and Marine-Investigations Vol. II, 1909, N⁰. 2. The Norwegian Sea, its physical oceanography, based upon the Norwegian Researches 1900—1904 by Björn Helland—Hansen and Fridtjof Nansen.

[7]) l. c. p. 20.

Geelmuyden laat zich als volgt uit:

„De jaarlijksche periode in den waterstand is duidelijk waarneembaar langs de geheele Noorsche kust; naar mijne meening is de verklaring voor dit verschijnsel te zoeken in de periodieke veranderingen van luchtdruk en wind.

Pettersson uit zich in een andere richting en wel:

„Dat de oorzaak van de jaarlijksche periode, zooals die in de Noordelijke zeeën wordt aangetroffen, gezocht moet worden in schommelingen van den Noord-Atlantischen Stroom. Hadden wij alleen aanwijzing van de periodieke veranderingen van den waterstand aan de Hollandsche kust, dan zoude men ongetwijfeld de oorzaak daarvan in den invloed van windstuwing gezocht hebben. Nu echter zoowel in de Oostzee en het Kattegat als de Noordzee dit verschijnsel optreedt, komt men tot de overtuiging, dat wij voor een (nieuw) natuurverschijnsel staan, waaraan de geheele Oceaan van de tropen tot de pool onderworpen is.

De jaarlijksche periode valt samen met de hydrographische periode van het Atlantische water."

Met het laatste wordt bedoeld de schommelingen in temperatuur en zoutgehalte van het water tusschen Groot-Brittannië en New-Foundland. Uit Pettersson's studie zien wij verder, dat hij den Atlantischen stroom niet als een directe voortzetting van den Golfstroom beschouwt, waarmede hij een standpunt inneemt, waarin weinigen het met hem eens zijn.

Witting zoekt, na gewezen te hebben op de overeenstemming van de verschijnselen in Noord- en Oostzee, de verklaring in eene toe- en afname van de hoeveelheid water in genoemde zeeën. Volgens hem wordt die toe- en afname veroorzaakt door windinvloed, echter niet in die zeeën zelve, maar voor zoover de Oostzee betreft aan de toegangspoorten, dus in het Skagerrak, de Belten en het Kattegat.

Breitfusz komt door serie-waarnemingen op 71° N.B. en 33°5 O.L. in de Barentszee tot een resultaat, dat zoowel temperatuur als zoutgehalte van de geheele waterzuil van Juni tot November toeneemt en wel het sterkste in de onderlagen. Ook de stroomsnelheid neemt in dat tijdvak toe. Wij bevinden ons hier in den Noordkaapstroom, dus in een der uiteinden of uiterste vertakkingen van den Golfstroom.

Na die toename te hebben besproken, zegt Breitfusz:

„Deze is niet zoozeer afhankelijk van plaatselijke omstandigheden als wel van den eigenlijken Golfstroom en de verschillende invloeden, die hem wijzigen op den duizenden mijlen langen weg, vanaf zijn wieg onder den equator, door de Caraïbische Zee naar het Poolbekken.

2. Veranderingen in de intensiteit van den Golfstroom worden ook door ons aansprakelijk gesteld voor die eigenaardige schommelingen in den waterstand. In deze meening werden wij versterkt, toen na kennismaking met BREITFUSZ's werk bleek, van welken algemeenen aard het verschijnsel was.

Indien echter veranderingen in de intensiteit van den Golfstroom de oorzaak zijn, dan moet ook in den Noord- en Zuid-Equatoriaal stroom en in den Noord- en Zuidoostpassaat een soortgelijke periode als in dien waterstand zijn aan te wijzen.

De hieronder volgende maandgemiddelden en afwijkingen van het jaargemiddelde werden voor het gebied 15°—25° N.B. en 25°—40° W.L. berekend; voor den stroom gedurende het tijdvak 1855—1900, voor den wind van 1855—1914. [1])

TABEL I.

	Aantal waarn. dagen	Stroom 1855—1900			Wind 1855—1914		
		Richting	Mijlen per etm.	Afwijking	Richting	Meters per sec.	Afwijking
Januari	1393	N 281° O.	4.95	—1.27	N 64° O.	5.46	+0.26
Februari	1161	285	4.41	—1.81	62	5.17	—0.03
Maart	1398	282	5.05	—1.17	63	4.65	—0.55
April	1138	282	5.34	—0.88	62	4.69	—0.51
Mei	1425	285	5.89	—0.33	60	5.76	+0.56
Juni	1250	278	6.97	+0.75	59	6.25	+1.05
Juli	1411	272	8.90	+2.68	56	6.12	+0.92
Augustus	1265	267	7.50	+1.28	56	5.28	+0.08
September	1114	268	7.84	+1.62	61	5.28	+0.08
October	1098	270	6.71	+0.49	67	4.54	—0.66
November	1096	269	6.17	—0.05	64	4.55	—0.65
December	1411	273	4.90	—1.32	68	4.71	—0.49

[1]) Kon. Ned. Met. Instituut.

N°. 95. Observations océanographiques et météorologiques dans la region du courant de Guinée 1855—1900. Utrecht 1904.

N°. 107. Monthly Meteorological Data for ten-degree squares in the Atlantic and Indian Oceans 1900—1914.

Voor den Zuid-Atlantischen Oceaan staan de gegevens ons niet maandelijks ten dienste; we laten hier de driemaandelijksche gemiddelden volgen, zooals die berekend worden voor den Zuidoostpassaat in het vak 5°—10° Z.B. en 15°-35° W.L. [1])

TABEL II.

	Richting	M. p. sec.	Afwijking
Dec.—Febr.	N 123° O.	4.58	— 0.56
Maart—Mei	117	4.29	— 0.85
Juni—Aug.	132	6.12	+ 0.98
Sept.—Nov.	137	5.58	+ 0.44

De maxima en minima van Noordoost- en Zuidoostpassaat blijken in de hier beschouwde gebieden vrijwel samen te vallen en ook blijkt uit tabel I, dat er tusschen Noordoostpassaat en Noord-Equatoriaalstroom een innig verband bestaat. De positieve afwijkingen in de sterkte van den passaat stemmen, op een klein phaseverschil na, overeen met de positieve afwijkingen in de snelheid van den Equatoriaalstroom en omgekeerd.

Algemeen neemt men thans aan, dat de constante winden, zooals de passaten, de hoofdstroomverwekkers zijn; wij wijzen er hier in dit verband op, omdat later in deze verhandeling de afwijkingen in den passaat gebruikt zullen worden om afwijkingen in waterstand in de Noordzee of afwijkingen in de hoeveelheid open water in de Barents-zee te verklaren. Het zoude zeker meer gewenscht zijn om hiervoor de afwijkingen in de snelheid van den Equatoriaalstroom te gebruiken, maar omdat stroomwaarnemingen uit den aard der zaak altijd schaarscher zijn dan windwaarnemingen, moet wel van windwaarnemingen gebruik gemaakt worden.

Wij stappen voorloopig van de windwaarnemingen af en beschouwen de afwijkingen in de stroomsnelheid in verband met de afwijkingen der maandgemiddelden van den waterstand ten opzichte van het jaargemiddelde, zooals die uit langdurige peilschaalwaarnemingen voor 7 Oostzee- en 3 Noordzeestations zijn berekend en hieronder volgen.

---

[1]) Pilot Chart of the South Atlantic Ocean. Dec.—Jan.—Febr. etc. Hydrographic Office and Weather Bureau Washington D. C.

TABEL III.

Maandelijksche afwijkingen waterstand in cM.											
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
—2.5	—4.0	—5.8	—9.0	—6.7	—3.1	+3.4	+5.7	+6.7	+8.6	+1.7	+5.6

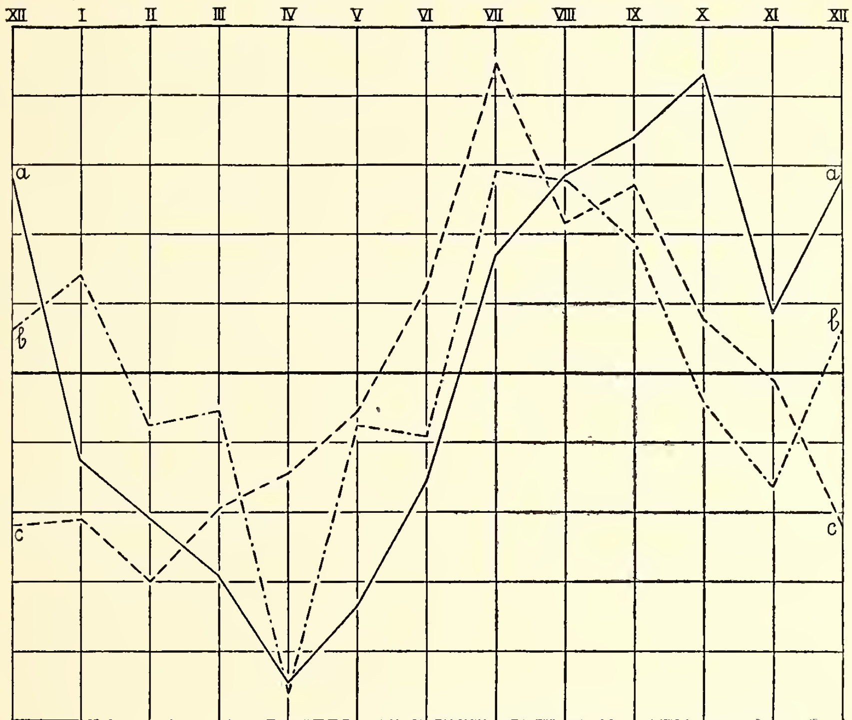


Fig. 1.

a. Waterstand Noord- en Oostzee. *b*. Stuweffect-Noordzee wind. *c*. Equatoriaal-stroom.

Figuur 1 geeft de maandelijksche afwijkingen van de snelheid van den Noord-Equatoriaalstroom (*c*) en die van den waterstand in Noord- en Oostzee (*a*). De overeenstemming is zeer groot, in het voorjaar hebben we een phaseverschil van 2 maanden, in het najaar van 3 maanden, beide phaseverschillen kunnen natuurlijk $2^1/_2$ maand zijn.

Uit het bovenstaande volgt:

1°. dat maandelijksche schommelingen in de snelheid van den Noord-Equatoriaalstroom (dus ook die in de kracht van den Noord-

oostpassaat), aansprakelijk gesteld moeten worden voor de maandelijksche afwijkingen in den waterstand van Noord- en Oostzee.

2°. dat tusschen beide groepen van afwijkingen een phase-verschil bestaat van 2 à 3 maanden.

3°. dat de oorsprong van den Golfstroom gezocht moet worden in de Equatoriaalstroomen. De Golfstroom staat gedurende het geheele jaar door den Noord-Atlantischen stroom in verbinding met de Noordzee, Oostzee, de Zee van Noorwegen en de Barents-zee.

4°. dat Breitfusz reeds in 1904 de juiste richting aangaf, waarin gezocht moest worden naar de oplossing van dit vraagstuk.

3. Zooals wij reeds zeiden, hebben Van der Stok en Witting getracht uit stuwinvloed van den ter plaatse heerschenden wind het verschijnsel te verklaren.

Witting's werkwijze is ons niet bekend; langs een anderen weg als Van der Stok werkte, komen we tot het volgende.

Uit de gemiddelde maandelijksche windkracht voor de stations Swambister, Bergen, Skudeness, Helder en Vlissingen, zooals die door Van der Stok berekend doch niet gepubliceerd werden, berekenden wij een gemiddelde „Noordzeewind" (Tabel IV).

TABEL IV.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Richting	206°	207	220	278	314	321	282	256	235	216	196	199
M. p. s.	2.69	2.15	1.88	0.58	1.80	1.90	2.05	2.03	2.06	1.99	2.42	2.86

Om nu een stuweffect op een kust te verkrijgen als gevolg van wind is in de allereerste plaats stroom noodig. De strekking van de Nederlandsche, Deensche en Noorsche kust mag ruwweg worden aangenomen als ZZW.—NNO.; een maximum stuweffect wordt op een dergelijk gerichte kust verkregen door een stroomrichting uit het Westnoordwesten. Volgens Witting bestaat in kleine zeeën op Noorderbreedte tusschen de richting van de door wind te voorschijn geroepen driftstroomen en de windrichting een hoek van 25° naar rechts; de gunstigste windrichting voor stuweffect in ons geval is dus N 268°O.

Ten einde het stuwvermogen van de verschillende maandelijksche windgemiddelden uit tabel IV te beoordeelen, projecteeren wij ze op

de richting N 268°O en beschouwen de vierkanten der aldus verkregen projecties. Wij verkrijgen dan de volgende waarden voor de maandgemiddelden en hunne afwijkingen.

TABEL V.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
3.34	2.24	2.36	0.33	2.25	2.17	4.07	4.03	3.56	2.43	1.81	2.93
+0.72	−0.38	−0.26	−2.29	−0.37	−0.45	+1.45	+1.41	+0.94	−0.19	−0.81	+0.31

Graphisch voorgesteld vinden wij lijn *b* in figuur I. Zoowel het voorjaars- als het najaarsminimum van waterstand en stuweffect vallen samen; in het najaar wordt het maximum stuweffect tusschen Juli en Augustus gevolgd door een maximum in den waterstand in October, terwijl het maximum in den waterstand van December weder ongeveer samenvalt met het maximum stuw-effect tusschen December en Januari.

Voor de Nederlandsche kust werd ook, uit de windwaarnemingen van Helder en Vlissingen alleen, de afwijkingen van het stuweffect (*b*) bepaald (Tabel VI)

TABEL VI.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
a −1.4 cM.	−7.0	−5.8	−9.7	−6.1	−4.2	+1.3	+4.6	+6.0	+12.1	+2.6	+7.7
b −0.31	−0.42	+0.11	−2.87	−3.60	−0.43	+1.87	+3.66	+1.89	+0.21	−1.86	+0.82

en deze met de afwijkingen in den waterstand (*a*) op onze kust en de afwijkingen in den Equatoriaalstroom in (*c*) figuur 2 in teekening gebracht. (Zie p. 1146).

De overeenstemming in de verschillende lijnen is nu veel duidelijker en het is niet twijfelachtig, dat naast schommelingen in de snelheid van den Equatoriaalstroom ook de maandelijksche afwijkingen van het stuweffect er het hunne toe bijdragen om den waterstand in de Noordzee en aangrenzende zeeën te wijzigen.

De vraag doet zich voor of met een getal kan worden aangegeven, in hoeverre de afwijkingen in den waterstand in Noord- en Oostzee afhankelijk zijn van de sterkte van den passaat in het door ons beschouwde gebied, en de stuwwerking van den wind op onze

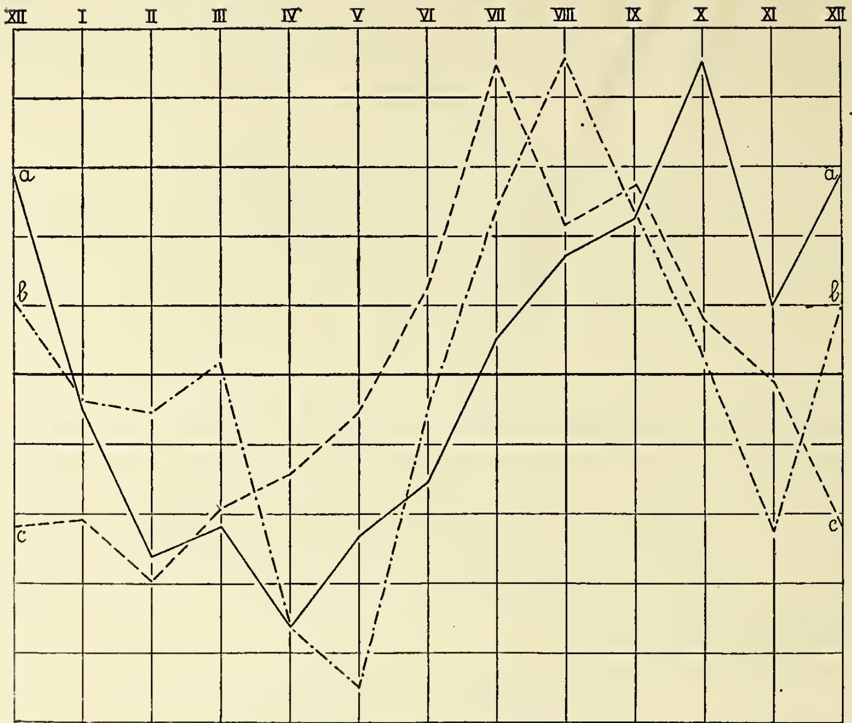


Fig. 2.
a. Waterstand Nederl. kust. *b.* Stuweffect Nederl. kust.
c. Equatoriaalstroom.

kust. Wij zagen vroeger reeds, dat, om op deze vraag antwoord te kunnen geven, zoowel Equatoriaalstroom als passaat voor een vroeger tijdvak moeten beschouwd worden als dat, waarvoor de waterstand geldt.

De waterstand in het jaar 1914 wordt naar onze meening beheerscht door den Equatoriaalstroom van November 1913—October 1914.

Berekenen we nu voor een aldus verschoven passaat en den waterstand in onze zeeën de correlatie, dan vinden we 0.60; de correlatie tusschen waterstand en stuweffect van den wind bedraagt 0.66. De correlatie tusschen waterstand, passaat en stuweffect bedraagt voorts 0.82. Ware het mogelijk iets vooruit te zeggen omtrent de heerschende winden in het Noordzeebekken, dan zou met de kennis van den passaat waarover wij tegenwoordig beschikken, dank zij eene op voorstel van VAN DER STOK tot stand gekomen internationale samenwerking, waarbij het Koninklijk Nederlandsch Meteorologisch Instituut de bewerking der waarnemingen en publicatie der uitkomsten [1]) op

[1]) Kon. Ned. Meteor. Instituut 107A en 107. Monthly Meteorological Data for ten-degree squares in the Atlantic and Indian Oceans.

107A Computed by the Royal Netherlands Meteorological Institute from Swedish

zich nam, met eene tamelijk groote zekerheid een en ander omtrent den te wachten waterstand voorspeld kunnen worden.

Gunstiger nog is de correlatie tusschen wijzigingen in de stroomsnelheid van den 2 maanden verschoven Equatoriaalstroom en die van den waterstand; deze bedraagt n.l. 0.85.

Er zal nader worden onderzocht of wij tijdig genoeg stroomwaarnemingen ter beschikking kunnen krijgen, want het is niet onmogelijk dat de oplossing van eenige vraagstukken op weerkundig en visscherijgebied hiermede ten nauwste verband houdt.

Volgens GEELMUYDEN is ook aan de Noorsche kust uit peilschaalwaarnemingen gebleken, dat er een minimum in het voorjaar, een maximum in het najaar in den waterstand waarneembaar is. Of ook aan die kust het eigenaardige November-secundair-minimum voorkomt is uit de gegeven constanten voor het getij Sa niet na te gaan. Het maximum valt in het Noorden van Noorwegen later dan in het Zuiden, een afwijking, welke in overeenstemming is met BREITFUSZ's waarnemingen in de Barentszee, waar van Juni-November een toename van temperatuur en zoutgehalte te constateeren zoude zijn.

De reden van de vertraging in het uiterste Noorden ten opzichte van meer naar het Zuiden gelegen zeeën, moet wellicht gezocht worden in het stuweffect van den wind op de Noorsche kust.

Voor Bödö berekenden wij voor het tijdvak 1893—1913 de maandelijksche afwijkingen ten opzichte van het jaargemiddelde, en vonden daarvoor onderstaande waarden. Deze cijfers toonen een ander verloop als die in tabel VI en geven wel eenige aanwijzing voor het later vallen van het najaarsmaximum in het hooge Noorden.

TABEL VII.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
+0.24	—1.99	—2.56	—0.30	+1.41	+2.17	+2.57	+1.59	+1.88	+0.57	+0.47	+6.11

4. In het voorgaande is aangetoond, dat — tenminste voor een lange reeks van jaren — de maandelijksche afwijkingen in den waterstand in Noord- en Oostzee en de halfjaarlijksche temperatuur- en zoutgehalteveranderingen in de Barentszee, voor een zeer groot

and Dutch Observations 1900—1912 and from international observations January—June 1903.

107 Computed by the Royal Netherlands Meteorological Institute from international logs and observations I[1] January—June 1913, I[2] July—December 1913. Utrecht 1914.

deel verklaard kunnen worden uit wijzigingen in de snelheid van den Equatoriaalstroom of sterkte van den Noordoostpassaat in den Noord-Atlantischen Oceaan, in verband met het stuweffect van den heerschenden wind in de omgeving.

Thans doet zich de vraag voor — en wij komen hiermede op het terrein van de practische toepassing van het bovenstaande — is het nu ook mogelijk met behulp van gegevens uit het tropische deel van den Atlantischen Oceaan iets te voorspellen omtrent komende afwijkingen op meteorologisch of oceanographisch gebied in een der Noordelijke zeeën? We toonden reeds aan, dat ons uitgangspunt de afwijkingen in den Noordoostpassaat moest zijn en dat die afwijkingen 2 à 3 maanden later hun invloed in de Noordelijke zeeën deden gelden.

Eenige voorbeelden uit de praktijk zullen we behandelen.

Pettersson heeft geconstateerd, dat van half Augustus 1902—Augustus 1903 het Atlantische water in het gebied tusschen Thorshavn en IJsland per etmaal 131 groote caloriën warmte verloor; daarentegen van Augustus 1903—Augustus 1904 230 caloriën won. Wij zullen dus moeten nagaan of de passaat van Juni 1902—1903 te zwak, van Juni 1903—1904 te sterk was.

Wij vinden hiervoor in de meergenoemde Monthly Meteorological Data, voor de sterkte van den passaat in het gebied 15°—25° N.B. en 25°—45° W.L. achtereenvolgens N 78°O 2.07 en N 69°O 3.26, terwijl het algemeen gemiddelde N 70°O 2.85 Beaufort-eenheden bedraagt, waarden dus, welke in overeenstemming zijn met hetgeen wij zouden verwachten.

Een tweede serie gegevens, waaraan de juistheid onzer onderstelling getoetst kan worden, vindt men in het bekende werk van Helland-Hansen en Nansen [1]).

Omtrent het aantal vierkante Kilometers open water in de maand Mei in de Barentszee geeft Nansen, de volgende getallen:

TABEL VIII.

Mei	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908
Duizendtallen □ kilometers	440	398	249	469	696	639	576	645	568

De oppervlakte van het open water is volgens Nansen in hooge

[1]) The Norwegian Sea. Its physical oceanography based upon the Norwegian researches 1900—1904 by Björn Helland Hansen and Fridtjof Nansen. Report on Norwegian Fishery and Marine Investigations. Vol. II 1909. N°. 2.

mate afhankelijk van de watertemperatuur van den voorgaanden winter; nagegaan moet dus worden of de hier gegeven waarden eenige overeenstemming vertoonen met de sterkte van den passaat en wel zoodanig dat afwijkingen in de oppervlakte van het open water in 1900 in overeenstemming zijn met de afwijkingen van de gemiddelde sterkte van den passaat in het tijdvak September of October 1898—September of October 1899. Voor de jaarlijksche afwijkingen van de gemiddelde kracht van de passaat en voor die van de gemiddelde oppervlakte open water in het beschouwde tijdvak vinden we de volgende waarden, waaruit een behoorlijke mate van overeenstemming blijkt, de correlatie-factor bedraagt 0.55.

TABEL IX.

1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908
—0.28	- 0.43	—0.12	—0.13	—0.10	+0.53	+0.22	+0.03	+0.28
—80	—122	- 271	—51	+176	+119	+56	+125	+48

Ten slotte beschouwen wij de afwijkingen, die het gemiddelde

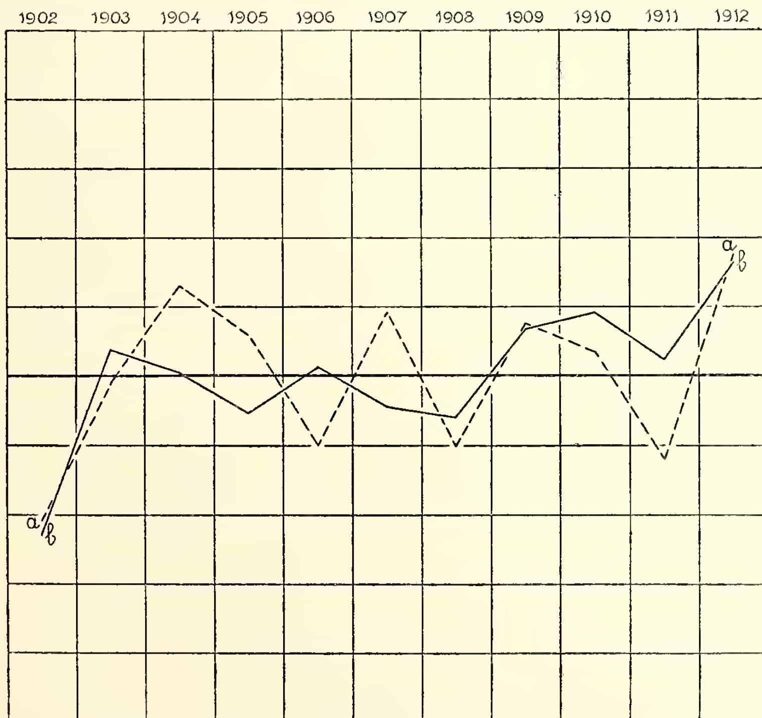


Fig. 3.
a. Noordoost-passaat Atlant. Oceaan. *b.* Waterstand Noordzee.

jaarlijksche Noordzeepeil[1]) vertoont in verband met afwijkingen in de gemiddelde jaarlijksche sterkte van den Noordoostpassaat en wel zoo, dat wij het jaar voor den passaat achtereenvolgens laten eindigen met 31 Augustus, 30 September, etc.; het waterstandsjaar steeds op 31 December. Wij zien uit onderstaande tabel, dat een verschuiving van 2 maanden de beste correlatiefactor geeft; in figuur 3 vindt men de graphische voorstelling van een en ander. (Zie p. 1149).

TABEL X.

1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912		Corr.
—92 mM.	+15	+1	—23	+4	—18	—23	+27	+37	+9	+65		
—0.18	—0.34	+0.40	+0.08	—0.12	+0.14	—0.03	+0.04	+0.10	—0.27	+0.17	Aug.	0.24
—0.38	—0.16	+0.35	+0.05	—0.12	+0.13	—0.07	+0.07	+0.11	—0.30	+0.25	Sept.	0.55
—0.42	—0.02	+0.26	+0.12	—0.20	+0.19	—0.20	+0.14	+0.08	—0.24	+0.34	Oct.	0.65
—0.45	—0.16	+0.28	+0.22	—0.25	+0.38	—0.46	+0.28	—0.07	+0.02	+0.21	Nov.	0.46
—0.42	—0.04	+0.19	+0.18	—0.18	+0.32	—0.46	+0.02	+0.17	—0.08	+0.34	Dec.	0.59

Het antwoord op de, in den aanvang van dit hoofdstuk, gestelde vraag, is dus, dat bij eenigszins groote afwijkingen in de gemiddelde sterkte van den Noordoostpassaat wel het een en ander omtrent de richting der afwijking van sommige natuurverschijnselen in de Noordelijke zeeën van Europa voorspeld kan worden.

Of uit langere series een grootere correlatiefactor gevonden zal worden is niet vooruit te zeggen.

Physiologie. — De Heer Pekelharing biedt eene mededeeling aan van den Heer J. R. Katz getiteld: *„Is de verstijfseling een evenwichtsproces, dat door de massa-werkingswet beheerscht wordt?"*

(Mede aangeboden door den Heer Wertheim Salomonson).

Wij zijn gewoon de verstijfseling te beschouwen als een typisch voorbeeld van een onomkeerbare reactie. Is zetmeel eenmaal door aanroeren met kokend water verstijfseld, dan is er geen methode, welke ook, bekend, waarmee het lukken zou die verandering weer

[1]) De hiervoor noodige gegevens danken wij aan den Dienst van 's Rijks Waterstaat.

terug te doen gaan, en de stijfel weer tot rauw zetmeel te maken. Tot mijn verrassing heb ik feiten gevonden die er op wijzen dat deze opvatting toch niet geheel juist is, en dat de verstijfseling wel degelijk een omkeerbare reactie is, althans in beginsel.

Het is al lang bekend dat als men zetmeel met water langzaam verhit bij een lagere temperatuur dan die der eigenlijke verstijfseling, veranderingen optreden; de korrels worden grooter, zwellen in water op. Ik heb getracht dit verschijnsel systematisch te onderzoeken door aanwending der zelfde methoden, die mij bij de studie van het oudbakken worden van brood gediend hebben. Daar had ik gevonden — in aansluiting aan vroegere onderzoekingen van LINDET — dat er in het brood bij het oudbakken worden twee typische veranderingen optreden: *het imbibitie-vermogen van het zetmeel neemt af*, en *de hoeveelheid zetmeel, die in water oplosbaar is, vermindert.*

Het imbibitie-vermogen werd bepaald door het brood met water te drenken en fijn te maken (door een zeefje van fijn zijden builgaas wrijven met ± 80 gaatjes per strekkende c.M.), en daarna 24 uur in een maatcylinder laten decanteeren, omschudden en opnieuw na 24 uur aflezen; van beide waarden het gemiddelde nemen.

De hoeveelheid oplosbare amylose werd bepaald door 10 gr. brood met 250 cM^3 water fijn te maken en uit te trekken, 100 c.M^3. van het helder gefiltreerde waterige extract tot een klein volume (± 5 cM^3.) in te dampen en daarna met overmaat alcohol (100 cM^3) te praecipeeren; op een gewogen filter brengen, drogen en wegen.

5 Gr. luchtdroog tarwezetmeel[1]) werd in een fleschje met goed sluitende caoutchoucstop met 100 c.M^3. water goed gemengd, en daarna in een water-thermostaat van de onderzochte temperatuur één, zes, of vierentwintig uur lang geschud. Bijzonder werd er op gelet, dat het zetmeel gelijkmatig in het water verdeeld was, en niet tot klonters samenbakken kon. Als het schudden voldoende intensief is, is dit niet moeilijk te bereiken. Daarna werd het mengsel tot een volume van 250 c.M^3. aangevuld en het volume van het decantaat tweemaal, telkens na 24 uur bezinken, afgelezen. Door een filter wrijven is hier niet noodig. Toevoeging van een weinig toluol voorkomt rotting of gisting. Toen het zetmeel één maal bezonken en afgelezen was, werd ruim 100 c.M^3. van de bovenstaande vloeistof helder gefiltreerd om voor de bepaling van het oplosbaar zetmeel te dienen. De cylinder werd weer met water tot 250 c.M^3. aangevuld, omgeschud, en na 24 uur opnieuw

[1]) Gebruikt werd een soort tarwe-zetmeel, die korten tijd voor het onderzoek in de fabriek bereid was. Bij oud zetmeel treden complicaties op, misschien door een begin van schimmelen of van fermentwerking.

afgelezen. Het was somtijds niet gemakkelijk het filtraat helder te krijgen, telkens en telkens moest daartoe weer op hetzelfde filter teruggegoten worden. Van het heldere filtraat werd 100 c.M^3. ingedampt en verder behandeld als boven beschreven.

Elke proef werd driemaal herhaald. Op deze wijze werd gevonden voor het imbitie-vermogen (bij drie achtereenvolgende proeven):

	Na 1 uur			Gemid-deld	Na 6 uur			Gemid-deld	Na 24 uur			Gemid-deld
50^0	8¼	7	10	**8½**	7	9¾	9	**8½**	7	7½	10	**8¼**
52^5	8	8½	9	**8½**	7¼	9½	9	**8½**	7½	9	10	**8¾**
55	10¼	12	11½	**11¼**	10¼	11	13	**11½**	10½	9½	13	**11**
57^5	12¼	12½	16	**13½**	13¾	15	15	**14½**	14	15	16½	**15¼**
60	20½	21½	22½	**21½**	25½	24½	24½	**24¾**	26	28	28	**27¼**
62^5	28	29	28	**28½**	34	36	34	**34¾**	41½	42	43	**42¾**
65	37	36	34	**35¾**	42	42	42	**42**	50	48	50	**49¾**
67^5	44	45	46	**45**	46	47	47	**46¾**	52	51	52½	**51¾**
70	51	53	52	**52**	53	54	53	**53½**	63	60	61	**61½**
75	61½	64½	61	**62¼**	67	67½	67	**67¼**				
80	68	71	69½	**69½**	69½	75	71	**72**	Niet goed waar te nemen.			
85	81	84	81	**82**	92	92½	92½	**92½**				
90	192	120	120	**144**	—	150	150	**150**	Zeer onregelmatig.			

Rauw zetmeel heeft, op deze wijze onderzocht, een imbibitie-vermogen van 8½. Het blijkt dus dat de verstijfseling tusschen 52½ en 55° C. begint en dan des te sterker is naarmate de temperatuur hooger is. Het opmerkelijke feit is nu, dat de verstijfseling al na korten tijd is afgeloopen. Of men één uur of zes uur verhit, het maakt slechts een klein verschil, en zelfs 24 uur maakt geen groot onderscheid. Klaarblijkelijk *is de verstijfseling een grensproces en is de waarde van deze grens afhankelijk van de temperatuur.* Hoe hooger de temperatuur, hoe hooger de grens van de verstijfseling ligt.

Opmerkelijk is ook het verschil in uiterlijk van het decantaat bij de verschillende temperaturen; dat van 62½° C. en lager ziet er uit wit, ondoorschijnend, evenals rauw zetmeel, alleen een grooter volume innemend. Daarboven begint het bezonken zetmeel doorschijnend te worden, en bij 70° C. en hooger is het een opalesceerende, half doorschijnende massa met het typisch uiterlijk van stijfsel. Misschien is deze verandering in uiterlijk afhankelijk van de grootere opzwel-

baarheid; mogelijk is het ook dat beide verschillende uitingen derzelfde grondverandering zijn.

De hoeveelheid oplosbaar zetmeel verandert op overeenkomstige wijze. Terwijl het rauwe zetmeel 0,6—1,0 pCt. oplosbare amylose (oplosbaar zetmeel of dextrine) bevat, blijkt het met water verhitte zetmeel de volgende hoeveelheden te bezitten (elk getal is het gemiddelde van drie waarnemingen):

	Na 1 uur	Na 6 uur	Na 24 uur
50°	1.23 pct.	0.85 pct.	1.06 pct.
52½°	1.17 „	1.10 „	2.35 „
55°	1.23 „	1.22 „	2.89 „
57½°	1.86 „	2.22 „	2.40 „
60°	2.39 „	2.79 „	3.02 „
62½°	3.89 „	3.63 „	4.39 „
65°	3.70 „	4.82 „	6.12 „
67½°	6.13 „	6.42 „	5.04 „
70°	6.29 „	6.78 „	7.39 „

Boven 70° werd de hoeveelheid oplosbaar zetmeel te onregelmatig.

Daarna heb ik onderzocht, hoe bij eenzelfde temperatuur de verstijfselingsgraad afhangt van de hoeveelheid water. Luchtdroog tarwe-zetmeel werd met verschillende hoeveelheden water tot een homogene massa aangeroerd. Van dit mengsel werd een hoeveelheid, overeenkomende met 5 gr. luchtdroog zetmeel, in een uitgestoomde reageerbuis gebracht, die daarna dichtgesmolten werd. Deze reageerbuizen werden één uur lang in kokend water verhit. Aanvankelijk lukte het niet den inhoud der reageerbuizen gelijkmatig te verstijfselen; de buitenste lagen verstijfselden het eerst en onttrokken daarbij water aan de binnenste, zoodat deze niet meer goed verstijfselen konden. Het gelukte mij deze klip te omzeilen door de reageerbuisjes niet dadelijk in het kokende water te dompelen, maar ze in een bad van 50° te leggen en daarna langzaam tot 100° C. op te warmen. Dit opwarmen duurde omstreeks 15 min. De buizen bleven daarna een zekeren, nader op te geven tijd in het kokende water.

Voor elk watergehalte werden vier buizen verhit; twee werden

dadelijk onderzocht, twee andere na twee of drie dagen bewaren in de ijskast. Bepalen wij ons voorloopig tot de resultaten, bij de dadelijk onderzochte buizen verkregen. In de eerste plaats blijkt de verstijfseling ook hier een grensproces te zijn. Laat men n.l. het verhitten op 100° (na het langzaam opwarmen van 50—100°) maar resp. 15, 45 of 90 min. duren, dan vindt men voor het imbibitie-vermogen van het door het gaasje gewreven zetmeel:

Duur der verhitting bij 100° C.	Toegevoegd aan het luchtdroge zetmeel procenten water:		
	40	45	50
15 min.	23½, 23½ } 23½	26, 26 } 26	31½, 31 } 31½
45 min.	20½, 24 } 22½	27½, 28½ } 28	38, 38½ } 38½
90 min.	25, 23½ } 24½	30½, 29½ } 30	39½, 40 } 40

In de tweede plaats blijkt het, dat de verstijfselingsgrens des te hooger ligt, naarmate de hoeveelheid water, die voor de verstijfseling beschikbaar was, grooter is. Zoo werd gevonden bij een verstijfseling bij 60 min. verhitten op 100°:

Aan het luchtdr. zetmeel toegevoegd percenten water	Imbibitie-vermogen (cM³. decantaat)	Aan het luchtdr. zetmeel toegevoegd percenten water	Imbibitie-vermogen (cM³. decantaat)
20 pCt.	8, 8 } 8	45 pCt.	26½, 24½ } 25½
25 „	9½, 9½ } 9½	50 „	37, 38 } 37½
30 „	12, 11½ } 12	55 „	44½, 44½ } 44½
35 „	16½, 14 } 15	60 „	44½, 48½ } 46½
40 „	21½, 21½ } 21½		

De hoogere concentraties moesten op een ietwat andere wijze

onderzocht worden, daar het papje van zetmeel dan te dun vloeibaar was, om het goed en gelijkmatig af te kunnen wegen. Hier werd 5 gr. luchtdroog zetmeel in een uitgestoomde glazen buis afgewogen, de vereischte hoeveelheid water erbij gepipetteerd, en nadat een geschikte roerder (stukje ijzer in een glazen buisje) in de buis gedaan was, werd deze dichtgesmolten. Door schudden werden nu water en zetmeel gelijkmatig gemengd en de opwarming geschiedde onder voortdurend schudden, waarbij zorg gedragen werd bij een temperatuur beneden 50° C. te beginnen. Ook hier duurde het opwarmen van 50°—100° omstreeks een kwartier, terwijl de daarop volgende verhitting een uur duurde. Verkregen werden de volgende resultaten:

100 pCt.	36 39½	**38**	250 pCt.	44 47	**45½**
125 „	43½ 44	**44**	300 „	53½ 53½	**53½**
150 „	45½ 47½	**46½**	500 „	54 55	**54½**
200 „	40 40	**40**	1000 „	142 142	**142**

Men ziet dus, dat *de verstijfselingsgrens des te hooger ligt, naarmate de hoeveelheid water grooter is. Vermoedelijk is hier de invloed der massa-werkingswet in het spel.*

Het onderzoek van de hoeveelheid oplosbaar zetmeel leverde een analoog resultaat. Allereerst bleek de reactie, ook volgens dit criterium onderzocht, *een grensreactie* te zijn.

Duur der verhitting bij 100° C.	Toegevoegd aan het luchtdroge zetmeel procenten water		
	40	45	50
15 min.	1.94 1.89 **1.92** pCt.	1.99 2.01 **2.00** pCt.	2.00 2.02 **2.01** pCt.
45 min.	2.51 2.63 **2.57** „	2.64 2.96 **2.80** „	3.15 3.20 **3.18** „
90 min.	2.96 3.00 **2.98** „	3.05 3.09 **3.07** „	3.16 3.22 **3.19** „

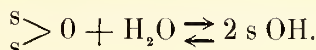
En de grens bleek des te hooger te liggen, naarmate het watergehalte grooter was:

luchtdroog . . .	0.68	**0.67** pCt.	60 pCt.	5.00 / 5.06	**5.03** pCt.
20 pCt.	0.87 / 0.89	**0.88** „	100 „	6.61 / 6.49	**6.55** „
25 „	1.60 / 1.50	**1.55** „	125 „	6.99 / 7.03	**7.01** „
30 „	2.00 / 2.10	**2.05** „	150 „	7.61 / 7.72	**7.67** „
35 „	2.50 / 2.50	**2.50** „	200 „	7.66 / 7.66	**7.66** „
40 „	2.70 / 2.80	**2.75** „	250 „	7.74 / 7.69	**7.72** „
45 „	3.00 / 3.30	**3.15** „	300 „	7.79 / 7.81	**7.80** „
50 „	3.90 / 3.80	**3.85** „	500 „	7.88 / 7.92	**7.90** „
55 „	4.49 / 4.55	**4.52** „	1000 „	7.99 / 8.01	**8.00** „

Het doorzichtig worden van het decantaat treedt ook hier op wanneer het imbibitievermogen 40—50 geworden is. Resumeerende zien wij, dat de *verstijfseling is een grensproces*; dat de *grens, welke bereikt wordt, des te hooger ligt, naarmate de temperatuur hooger of de hoeveelheid water grooter is.*

De vraag rijst nu, hoe wij dit feit verklaren moeten. Daartoe merk ik op, dat een dergelijk gedrag overal optreedt, waar een chemisch evenwicht afhankelijk is van de temperatuur en van de concentratie, en ik kom derhalve tot de onderstelling, dat de *verstijfseling is een evenwichtsreactie*, en dan wel *een reactie, die verloopt onder warmteabsorptie en onder opneming van water.* Ik heb deze voorstelling nog iets nader trachten uit te werken door mij af te vragen, welk chemisme bij de verstijfseling in het spel zijn kan. Wij weten dat het zetmeel talrijke OH-groepen bezit, afkomstig van de glucosemoleculen, waaruit het onder voortgezette wateruittreding ontstaan is. Vrije aldehydgroepen bevat het zetmeel in zijn eerstvolgende ontledingsproducten (dextrine e.d.) niet meer, want geen dezer stoffen reduceert Fehlings proefvocht. De overgang van zetmeel in zijn daarop volgende splitsingsproducten moet dus ontstaan door de opheffing onder wateropname van een binding tusschen twee alcohol-

groepen, dus als men wil door de opheffing van aetherbindingen. Het lijkt mij nu, dat de verstijfseling gemakkelijk op dezelfde wijze verklaard kan worden. *Zij zou dan zijn de eerste stap op den weg der hydrolyse, wier voortzetting tot dextrine voert.* Dat daarbij de hoeveelheid oplosbare stof en het imbibitie-vermogen toenemen, is in het algemeen in goede overeenstemming met wat wij over de hydrolyse van hooge moleculaire verbindingen weten. Schematisch zou men dus de verstijfseling kunnen voorstellen door het reactietype



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{s}{s}\!>0 + H_2O \rightleftarrows 2\,s\,OH.$$

Is deze opvatting juist, dan moet de verstijfseling vanzelf weer teruggaan, als men het warme reactieproduct laat afkoelen. Immers wanneer een evenwichtsreactie bevorderd wordt door verwarming, gaat zij weer terug door afkoeling. Dit blijkt nu inderdaad het geval te zijn. Onderzoekt men de toegesmolten buizen met verstijfseld zetmeel, bereid op de wijze zooals we boven aangaven, doch pas na 2 of 3 × 24 uren bewaren in de ijskast, dan vindt men het verrassende feit, dat alle veranderingen inderdaad een eindweegs teruggegaan zijn tot de eigenschappen van den rauwen toestand. *Het door de verstijfseling week geworden amylum is weer harder geworden.* Deze toename der hardheid bij het oudbakken worden is bij sommige monsters zeer opvallend, tot kraakbeenhardheid toe (b.v. bij 100 pct. water). *Een gedee'te van het oplosbaar geworden zetmeel is weer onoplosbaar geworden; het door de verstijfseling vergroote imbibitie-vermogen is weer kleiner geworden*; dit door MACQUAINE met den naam *retrogradeering* bestempelde verschijnsel lijkt mij te zijn niets anders dan het gevolg der omkeerbaarheid, wier bestaan door onze hypothese, dat de verstijfseling een evenwichtsproces is, voorspeld werd. [1]) Ziehier de experimenteel gevonden feiten:

Het blijkt, dat de teruggang overal bestaat, maar dat zij niet overal even sterk is. Zij wordt klaarblijkelijk geremd door te veel en te weinig water. En zelfs daar waar ze het sterkst is, is ze toch nog geenszins volledig een terugkeer tot den rauwen toestand, hoewel de terugkeer belangrijk is. Wanneer b.v. het imbibitie-vermogen na toevoeging van 60 % water stijgt van 8 tot $46^1/_2$ en dan weer terugkeert tot $19^1/_2$, dan is de terugkeer 70 %. *Wij hebben dus wel een evenwichtsproces voor ons, maar een proces, dat gecompliceerd wordt door weerstanden.* Dat de wateronttrekking een dergelijken weerstand vormt voor een reactie in een opzwelbaar

[1]) Merken wij op, dat op dezen teruggang het oudbakken worden van het brood berust.

Hoeveelheid toegevoegd water	Imbibitie-vermogen		Hoeveelh. oplosb. amylose	
	Versch.	Na 2-3 dagen	Versch.	Na 2--3 dagen
luchtdroog	8	8	0.67 pCt.	0.48, 0.53 **0.51** pCt.
20 pCt.	8	9	0.88 „	0.80, 0.61 **0.71** „
25 „	9½	9½	1.55 „	0.67, 0.62 **0.65** „
30 „	12	9½	2.05 „	0.96, 1.02 **0.99** „
35 „	15	10½	2.50 „	1.36, 1.54 **1.45** „
40 „	21½	15	2.75 „	1.85, 2.26 **2.06** „
45 „	25½	16	3.15 „	2.94, 3.20 **3.06** „
50 „	37½	19	3.85 „	2.96, 3.32 **3.14** „
55 „	44½	17½	—	—
60 „	46½	19	—	—
100 „	38	26½	6.55 pCt.	2.89 **2.89** pCt.
125 „	44	28½	7.01 „	3.01, 3.10 **3.06** „
150 „	46½	33	7.67 „	3.19, 3.25 **3.23** „
200 „	40	37½	7.66 „	3.27 **3.27** „
250 „	45½	41	7.72 „	3.30, 3.31 **3.31** „
300 „	53½	47½	7.80 „	3.35, 3.39 **3.37** „
500 „	54½	55½	7.90 „	3.45, 3.51 **3.48** „
1000 „	142	132½	8.00 „	3.61 **3.61** „

lichaam, is niet te verwonderen. Wij treffen dat verschijnsel overal aan; dat droge zaden niet kiemen, maar het wel doen als ze bevoch-

tigd worden, is een bekend voorbeeld. De verklaring ligt vermoedelijk in de enorme toename der viscositeit bij het uitdrogen, m. a. w. in de zeer veel kleinere bewegelijkheid der molekulen ten opzichte van elkander.

Veel moeilijker is de invloed te verklaren, die te veel water op de reactie heeft. Vermoedelijk is hier de verklaring deze, dat door het opzwellen de zetmeelmolekulen, die op elkaar moeten inwerken, zoo ver van elkaar af zijn komen te liggen, dat zij buiten elkaars werkingssfeer vallen. En waar volgens onze opvatting twee molekulen op elkaar moeten inwerken, om den terugkeer te bewerken, moet daardoor de reactie onmogelijk worden [1]). Merken wij op, dat dit de eerste maal is, dat men van het mechanisme van een dergelijk valsch evenwicht in een chemisch stelsel een verklaring kan voorstellen.

Physiologie. — De Heer Wertheim Salomonson biedt eene mededeeling aan van den Heer S. de Boer: „*Over het hartrhythme*". (2de Mededeeling) [2]).

(Mede aangeboden door den Heer Zwaardemaker).

Pulsus bi-tri- en polygeminus.

In mijn vorige mededeeling wees ik er terloops reeds op, dat de pulsus bigeminus voorkomt als overgangsstadium van het normale hartrhythme naar het gehalveerde. In de volgende regelen zal ik mededeelen, op welke wijze het normale hartrhythme langs verschillende tusschenstadia kan overgaan naar het gehalveerde. Als voorbeeld van deze wijze van halveeren diene het volgende experiment:

Nadat van een kikkerhart volgens de suspensie-methode een honderdtal systolen op het beroete papier zijn overgebracht, worden 10 druppels van een 1 °/₀-oplossing van acetas veratrini in de buikholte ingespoten. Het rhythme verlangzaamt, het *a-v* interval neemt

---

[1]) Deze volledige remming bij sterke imbibitie met water vormt de oorzaak, dat wij het proces systematisch hebben kunnen onderzoeken op de bovenbeschreven wijze.

Daar bij het weer versch worden door opwarmen volgens onze verklaring geen twee molekulen op elkaar inwerken, maar één molekuul uiteenvalt, is te verwachten, dat *overmaat water het weer versch worden niet* remt. Dit blijkt inderdaad het geval te zijn. Verhitten onder water tot 50 à 55° C. geeft aan oudbakken zetmeel het imbibitievermogen van versch terug.

[2]) Naar onderzoekingen verricht in het physiologisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam

toe, totdat $^1/_2$ uur na de inspuiting 1 boezem- en kamersystole uitvallen. (Zie Fig. 1 bovenste rij). Hierna valt de 10[de] boezem- en

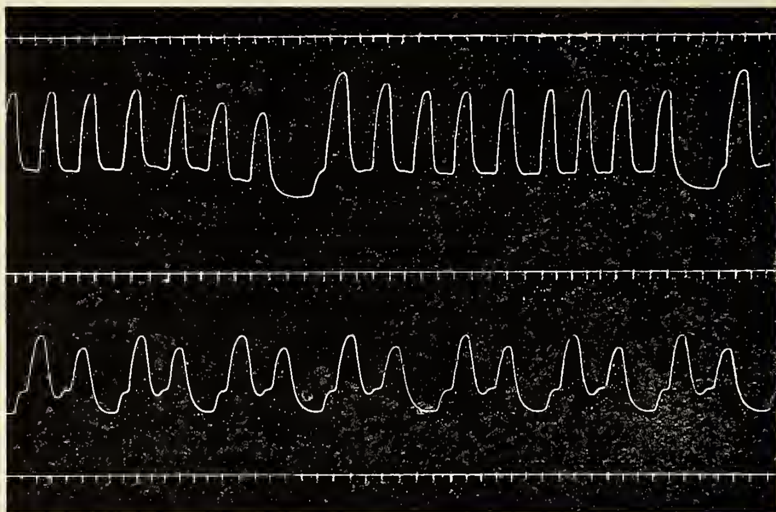


Fig. 1.

Suspensiecurven van met veratrine vergiftigd kikkerhart; op de bovenste curverij valt 2 maal 1 systole van kamer en boezem uit.

De onderste curverij vertoont bigeminusgroepen en is 20 minuten later opgenomen, Tijd 1 sec. (evenals op alle verdere figuren).

kamersystole weer uit (nog op de figuur te zien). Dan valt er telkens, maar iets eerder 1 boezem- en kamersystole uit. Zoo is fig. 2 27 systolen na de vorige opgenomen. Op de bovenste rij zien we

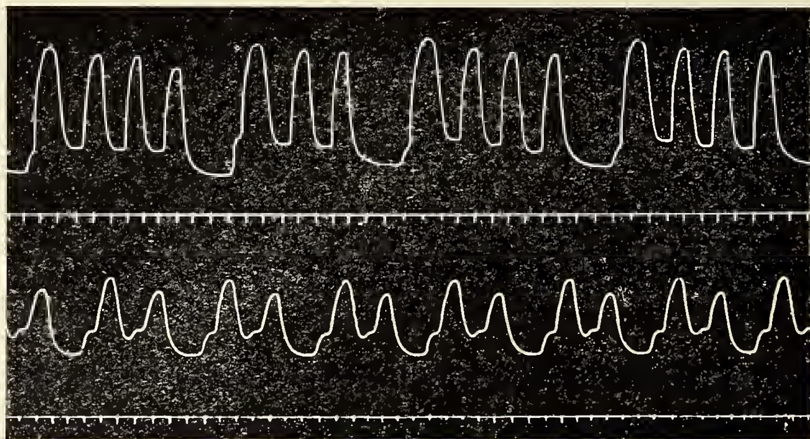


Fig. 2.

Beide curverijen zijn voortzetting van die van Fig. 1, maar 27 systolen er na.

hier p. quadri- en trigeminus. Daarna komen er voor een korten tijd

weer grootere groepen. Zoo is Fig. 3 twintig systolen na de vorige

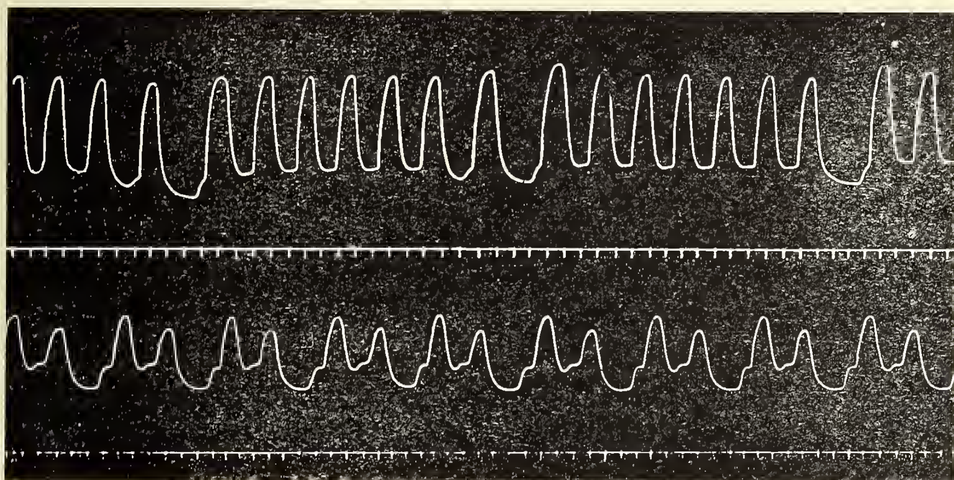


Fig. 3.
Voortzetting van Fig. 2, maar 20 systolen er na.

opgenomen. Op deze figuur (bovenste rij curven) is nog een bijzonderheid te zien, die ik op dit curveblad alleen daar en dan tweemaal waarnam. Na het eerste en ook het tweede uitvallen van een boezem- en kamer-systole (fig. 3) komt er iets later een nieuwe boezem- en kamersystole. Deze valt geheel uit de normale hartperiode: het is misschien een extra-systole en wel een van den boezem uitgaand, die dan niet door retrograde geleiding den sinus venosus in prikkeling gebracht heeft (de normale hartperiode toch is in het verdere verloop niet gestoord). Een 2de mogelijkheid is deze, dat voor deze curve de geleiding in de *si*—*a*-verbindingssystemen zeer traag is en daardoor de volgende boezemsystole zoo verlaat wordt.

Op deze figuur valt er nogmaals één systole uit zonder dat er zulk een abnormaal verlate systole optreedt (3de hiaat op de bovenste rij). Als we hier nu den duur uitmeten van het begin der kamersystole vóór de pauze tot het begin van de kamer-systole erna, dan vinden we een duur, die veel korter is dan die van 2 hartperioden.

Dit verschil zit in de verkorting van het *si*—*a* interval en het *a*—*v* interval na de langere pauze. Bovendien begint de laatste kamersystole voor de pauze zeer laat, doordat daarbij de geleiding langs deze beide verbindingssystemen zeer vertraagd is. De verbreeding en vergrooting der systolen na de langere pauzen is hier evenals op de andere figuren duidelijk. Fig. 4 is 150 systolen na de vorige opgenomen.

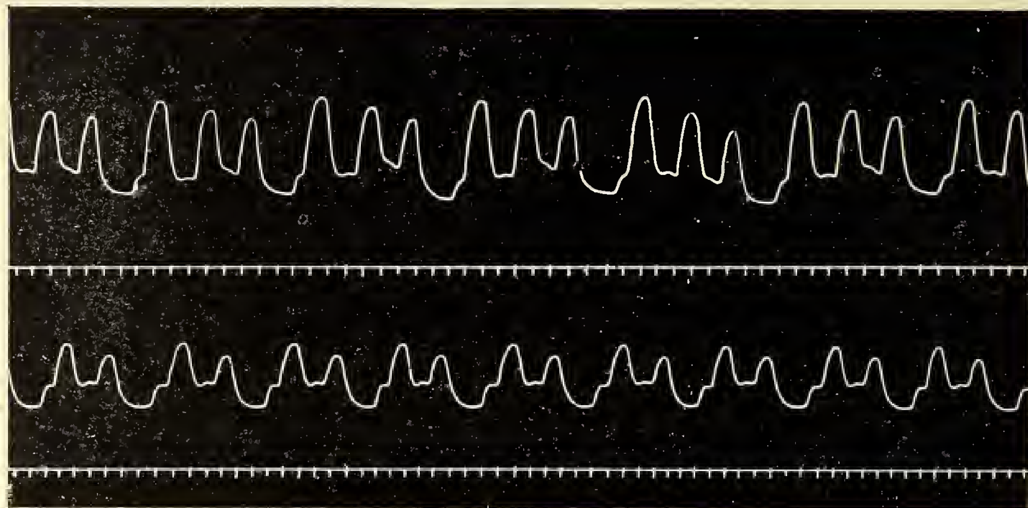


Fig. 4.
Voortzetting van Fig. 3, 150 systolen erna.

In dezen tusschentijd zijn de groepen kleiner geworden en vormen hier nu trigeminusgroepen. De bigeminusgroepen zijn op alle 4 figuren 20 minuten later dan de eerste rij opgenomen. De 2e systole van elke bigeminus- en de derde van elke trigeminusgroep is steeds het minst hoog en breed. Binnen elke groep is er dus een afname in grootte der systolen. Uit mijn vorige mededeeling is bekend, dat in bigeminusgroepen de punt en de basis alterneerend kunnen pulseeren, Elke systole was daarbij niet een systole van de volle kamermusculatuur, maar voor elk der beide systolen was telkens een ander deel van de kamerspier in contractie. Dat partieele asystolie dus mogelijk is, daaraan valt niet te twijfelen. En zoo zag ik hier bij elke bigeminusgroep gedurende de eerste systole de geheele kamer contraheeren en gedurende de tweede bleef de kamerpunt in rust. We moeten dit zoo verklaren, dat de prikkelbaarheid van de hartpunt hier gedurende de groepen afneemt, zoodat na elke eerste systole de voortgeleide prikkeling deze niet tot contractie kan brengen. Voor de trigeminusgroepen geldt dit ook.

Om de oorzaak van het uitvallen der eerste systole (zie Fig. 1) nauwkeuriger na te gaan, heb ik het *a*—*v* interval gemeten van de laatste 6 systoles vóór het hiaat en van 8 erna. De getallen

vóór het hiaat zijn	na het hiaat zijn
0,9 sec.	0,7 sec.
1,0 „	0,9 „

vóór het hiaat zijn	na het hiaat zijn
1,1 sec.	0,95 sec.
1,1 „	0,95 „
1,1 „	0,95 „
	1,0 „
	0,95 „
	0,95 „

We zien dus, dat het *a—v*-interval in duur toeneemt tegen dat er een kamer en boezemsystole uitvallen. Na het hiaat is het *a—v*-interval kleiner en neemt daarna weer in duur toe.

Verder bepaalde ik den duur van het begin van elke kamersystole tot het begin van de eerstvolgende boezemsystole. Als variabelen in deze maten komen in aanmerking in de eerste plaats de verlating of vervroeging (door vergrooting of verkleining der intervallen *si—a* en *a—v*) van de kamersystole, waarmee ik de uitmeting begon en dan de verlating of vervroeging van het begin der volgende boezemsystole (door wijziging in de geleidingssnelheid tusschen *si* en *a* veroorzaakt)[1]. Beginnende met de 6de systole voor het eerste hiaat bedroeg deze duur voor deze en de volgende systolen:

1,8
1,8
1,8
1,8
1,8
3,4 (bij het eerste hiaat)
2,1
1,9
1,8
1,8
1,9
3,7 (bij het tweede hiaat)
2,1

Wanneer we nu het getal 3,4, d.i. den afstand van het begin der laatste kamersystole vóór het hiaat en het begin der eerste boezemsystole erna, nader bekijken, dan moeten we hierbij bedenken, dat dit omvat den duur van één heele kamerperiode + den duur van het begin van een kamersystole tot het begin van de volgende

[1]) Waar ik spreek van den geleidingstijd tusschen *si* en *a* en tusschen *a* en *v*, daar bedoel ik den tijd, die noodig is voor den prikkel om zich voort te planten langs de verbindingssystemen + den tijd, dien de prikkel noodig heeft om het atrium resp. de kamer aan te spreken.

boezemsystole. De duur van een hartperiode is 2,75 sec. Dit van den gevonden duur van 3,4 sec. afgetrokken geeft 0.65 sec. Als we nu dit getal vergelijken met de andere van dit lijstje, dan is dit ongeveer 1/3 deel ervan. Tot de oorzaken van dezen kleinen duur heeft in de eerste plaats bijgedragen de vertraging in de geleidingssystemen (*si*—*a* en *a*—*v*), die de laatste kamersystole voor het hiaat zeer laat liet beginnen; na het hiaat is de geleiding *si*—*a* zeer verbeterd, waardoor het begin der eerste boezemsystole na 't hiaat vervroegd wordt. De samenwerking van deze beide factoren heeft dus het gevonden getal tot op een derde teruggebracht.

Het volgende getal van het lijstje is daarentegen weer veel grooter; de vervroeging van de eerste kamersystole na het hiaat is hiervan de oorzaak. Het getal, dat we vonden voor het 2de hiaat is 0,3 sec. grooter dan het gelijkwaardige getal voor het eerste hiaat. Dit beteekent, dat er nu minder geleidingsherstel in de verbindingssystemen *si*—*a* plaats vindt dan bij het eerste uitvallen van een hartperiode. Ook hierna is het eerstvolgende getal weer grooter dan gewoonlijk. Dat dit getal weer even groot (2,1 sec.) is als na het eerste uitvallen, lijkt in het eerst verwonderlijk. Als de vergrooting van deze waarde tot stand komt door het vervroegen van de voorafgaande systole, dan zou dit getal hier kleiner moeten zijn, want de voorafgaande kamersystole is hier minder vervroegd dan na het eerste hiaat. Men vergete hierbij echter niet, dat ook de tweede kamersystole na het hiaat door de betere geleiding in de verbindingssystemen nog wat vervroegd is en dat deze vervroeging nu ook minder is dan na het eerste hiaat.

Het blijkt met zekerheid uit de metingen, die ik ook voor de volgende hiaten verrichtte, dat het geleidingsherstel in de verbindingssystemen steeds slechter wordt. Hierin ligt de oorzaak, dat er steeds spoediger een hartperiode moet uitvallen. Ook het steeds slechter herstellen van de prikkelbaarheid van de hartspier, dus het steeds minder afnemen van den duur der refractaire periode direct na een hiaat zal er zeker toe meewerken. Dit spoediger uitvallen zien we dan in het verdere curve-verloop ook. Ik verrichtte op dit punt nog tal van uitmetingen, die ik kortheidshalve niet zal mededeelen. Uit alle bleek duidelijk het geleidingsherstel na het uitvallen van een hartperiode. Op één afwijking, die ik vond, wil ik nog even de aandacht vestigen. Als ik in de bigeminusgroepen het *a*-*v*-interval bepaalde, gerekend van het begin der boezemsystole tot het begin van de kamersystole, dan verkreeg ik voor de groote kamersystole, die na het hiaat komt, steeds een grootere waarde dan voor de daaropvolgende kleine 2de systole. Dit zou dus geheel in tegenspraak zijn met het overigens

goed vastgestelde feit, dat na langere pauzen dit interval verkleint. De oorzaak hiervan, meen ik wel aan te kunnen geven zij is van zuiver technischen aard, afhankelijk van de wijze van registreeren. De eerste kamersystole van elke bigeminusgroep begint in het begin van de diastole der voorafgaande boezemsystole. Hierdoor wordt bij het begin van deze kamersystole het geheele hart verlengd door den dan verlengenden boezem en verkort door de kamer, die tegelijkertijd in systole overgaat. Het begin van de systole komt dus dan eerst tot uiting in de curve, zoodra de verkorting van de kamer het wint; vandaar de verlating. Voor de 2de kamersystole van elke bigeminusgroep geldt dit niet, omdat de kamersystole later begint en dan is ook de voorafgaande boezemsystole hierbij uiterst klein. Voor de poly- en trigeminusgroepen vond ik deze afwijking van het *a-v*-interval direct na de grootere pauzen niet. Dit komt doordat de kamersystole hierbij begint gedurende de systole van den voorafgaanden boezem (zie figg. 1, 2, 3 en 4). Hier summeeren zich deze beide verkortingen dus en komt de systole van de kamer derhalve niet verlaat tot uiting. Hieruit nu blijkt het alweer, dat het geleidingsherstel in de verbindingssystemen na het uitvallen van 1 systole steeds slechter

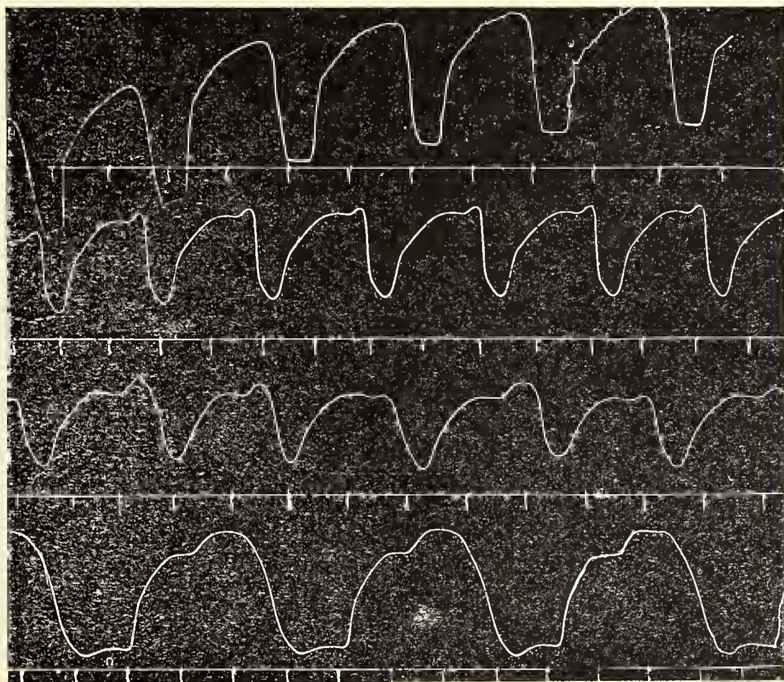


Fig. 5.

In curverij 3 verandert het curvebeeld der boezemsystolen, zoodra deze komen te vallen in het begin der kamerdiastole.

gaat. Tot en met de trigeminusgroepen begint na een hiaat de eerste kamercurve gedurende de systole van den voorafgaanden boezem; bij de bigeminusgroepen begint de eerste kamersystole gedurende de diastole van de voorafgaande boezemcurve. (Dat de curve van de systole van een hartafdeeling geheel verandert als tegelijkertijd een andere hartafdeeling in diastole is, kan ik met een ander voorbeeld toelichten. (zie Fig. 5). De 3de curverij is hierbij opgenomen 45 min. na injectie van 5 druppels 1$^{0}/_{0}$ acetas veratrini. De boezemsystole begint hier bij de 3de en 5de curve in het begin van de diastole van de kamer en zakt dan als 't ware geheel weg; begint daarentegen de boezemsystole boven op den top, dan is zij veel grooter. Dit stukje is gefotographeerd uit een rij van 2$^{1}/_{2}$ M. lang, waarin telkens de boezemsystole, als zij in het begin van de kamerdiastole valt, verkleint. Op de volgende curverij is 't rhythme gehalveerd en staat een overal gelijke boezemsystole op de kamercurve).

Van dit hart heb ik zoo 1$^{1}/_{2}$ uur lang bigeminusgroepen opgeschreven; nadat deze groepen 45 min. hadden bestaan, kwamen er extrasystolen tusschen de groepen in. Het is bekend, dat deze met voorliefde in grootere pauzen optreden.

Tot halveering van het rhythme is het bij dit hart niet gekomen; dit zou waarschijnlijk wel zijn gebeurd, als de vergiftiging verder was voortgeschreden. Zoo zag ik vaak p-bigeminus als overgang van het normale in het gehalveerde rhythme en bij rhythmewisselingen (zie Fig. 6). Hier zien we op de bovenste curverij (20 min. na

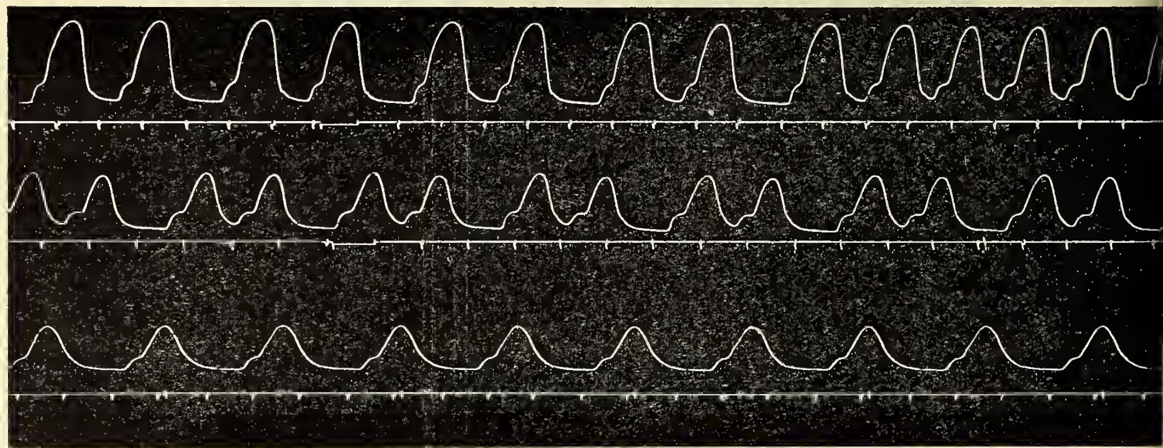


Fig. 6.
Overgang van p-bigeminus in het normale rhythme, dan weer p. bigeminus en daarna rhythmehalveering.

inspuiting van 4 druppels 1 $^{0}/_{0}$ veratrine) bigeminusgroepen over-

gaan in het normale rhythme; 5 minuten voor de bigeminusgroepen was het rhythme gehalveerd; op de volgende rij (5 min. later) hebben we weer bigeminusgroepen en 15 min. hierna (3[de] rij) is het rhythme weer gehalveerd. De duur van 3 perioden uit dit gehalveerde stadium is even groot als de duur van 2 bigeminusgroepen. De afstand tusschen 2 boezems in een groep is 2 sec., de duur van de 2[de] tot de eerste van de volgende groep is $2^1/_2$ sec. Dit leert ons, welk een groote vertraging kan plaats hebben in de verbindingssystemen tusschen den sinus venosus en den boezem.

Niet alleen komt p-bigeminus voor als overgang bij rhythmehalveering en rhythmewisseling, maar ook als overgang tusschen het gehalveerde rhythme en nog langzamer rhythme.

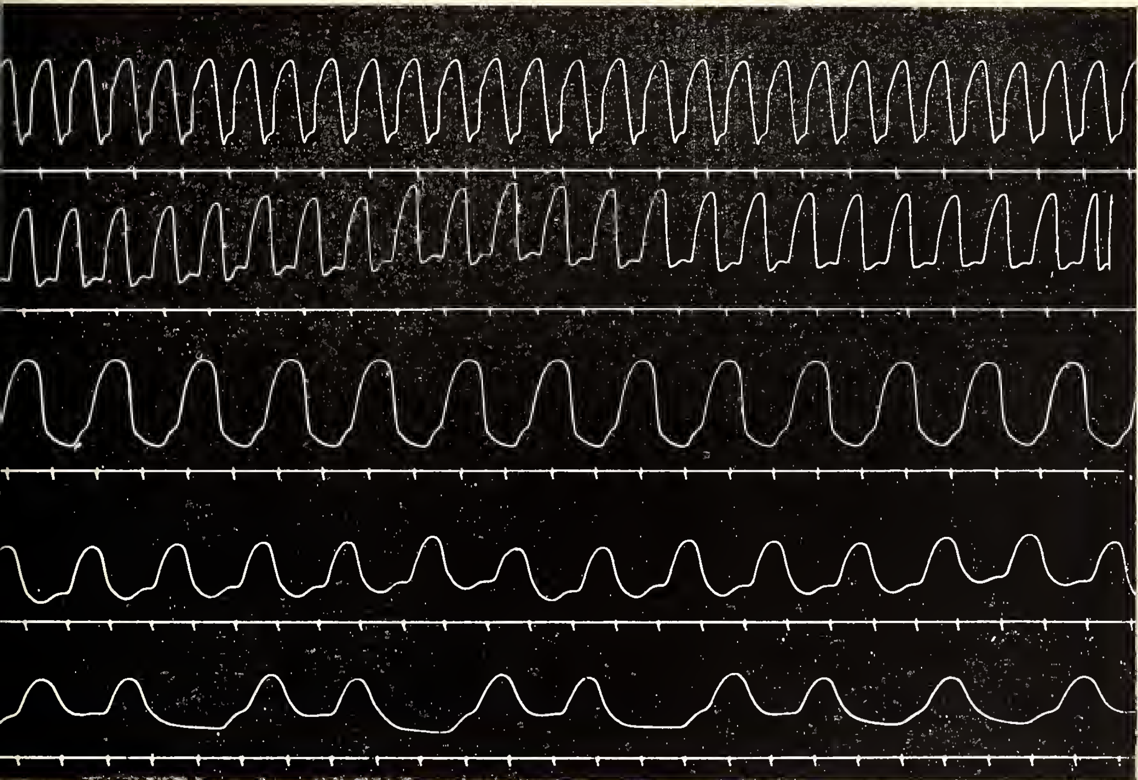


Fig. 7.

Eerste rij: Suspensiecurven van het onvergiftigde kikkerhart; 2de 10 min. na inspuiting van 10 druppels 1 $^0/_0$ acet. veratrini; 3de rij 5 min. later halveering van het rhythme; 4de rij: 10 min na rij 3, de systolen van het gehalveerde rhythme worden kleiner; 5de rij: 5 min na rij 4, bigeminusgroepen. Deze groepen ontstaan, doordat elke 3de en elke 2de systole van het normale rhythme tot uiting komen; in het laatst van deze rij komt 2 maal elke 3de systole voor den dag. De bigeminusgroepen vormen hier een overgang tusschen het gehalveerde rhythme en het rhythme, waarvan elke 3de systole van het normale rhythme tot uiting komt.

Hiervan is fig. 7 een voorbeeld. De bovenste rij geeft de curven vóór de inspuiting. De 2de rij curven is opgenomen 10 min. na inspuiting van 10 druppels 1°/₀ veratrine in de buikholte. In de 3de rij (5 minuten na de 2de opgenomen) is het rhythme gehalveerd. Ditzelfde stadium bestaat nog in de 4de rij, maar de systolen zijn kleiner geworden, het *a-v*-interval is ten tweeden male weer toegenomen (in het gehalveerde rhythme van rij 3 was het verlengde *a-v*-internal weer gereduceerd). In de 5de rij zijn de systolen in bigeminusgroepen gerangschikt. Uitmeting doet ons zien, dat van het normale rhythme na de eerste systole van elke groep één, na de 2de systole 2 systolen ontbreken. We hebben hier dus een bigeminus, waarvan alterneerend elke 3de en elke 2de systole tot uiting zijn gekomen. Ook deze bigeminus is weer een overgang tot een langzamer rhythme. De laatste 2 systolen van deze rij geven dat rhythme aan. Hierin komt telkens elke 3de systole tot uiting.

Ook bij onvergiftigde kikkerharten komt hartbigeminie veel voor als overgang bij rhythmehalveering en -wisseling. Zoo heb ik een reeks curven van een gesuspendeerd normaal kikkerhart, waarop eerst groepen van 8, 10, 4 en 3 werden gevormd, daarna ontstond bigeminie, die in het gehalveerde rhythme overging.

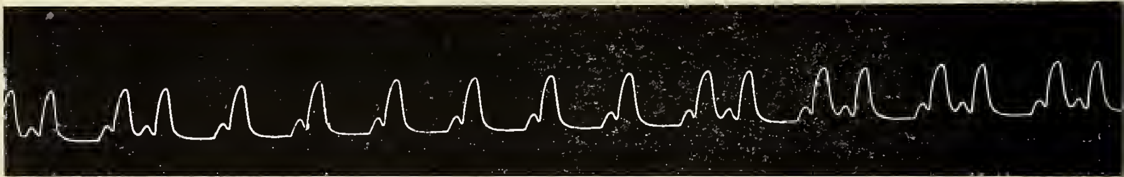


Fig. 8.
Bigeminusgroepen — gehalveerd rhythme — bigeminusgroepen.

Dit gehalveerde rhythme ging daarna weer over in hartbigeminie. Deze 2 laatste overgangen geeft fig. 8 weer. Twee der bigeminusgroepen beantwoorden aan 3 systolen van het gehalveerde rhythme. Metingen doen ons gemakkelijk de sterke vertraging vinden in de geleidingssystemen tusschen de hartafdeelingen voor elke 2de systole der groepen.

We hebben in al de hier aangevoerde gevallen van hartbigeminie voor ons een hart, dat pulseert in 2 rhythmen. De eerste systole van elke groep, waaraan een langere pauze voorafgaat is van het type van een langzamer rhythme, de 2e systole van een sneller rhythme. Elke groep heeft één systole uit elk der 2 rhythmen, waartusschen de bigeminie als overgang voorkomt.

In elke bigeminusgroep is de eerste systole breeder dan de 2e;

wat de 2e systole na de kortere pauze te kort schiet, krijgt de eerste systole er weer bij na de langere pauze (wet van het behouden van den arbeid van het hart). Dezelfde verhouding vonden we in de snelheid der geleiding in de verbindingssystemen tusschen de hartafdeelingen voor de beide systolen der bigeminusgroepen. Hierop wees ik reeds in mijn vorige mededeeling.

Ook nog op andere wijze zag ik na veratrine-vergiftiging hartbigeminie ontstaan. In het nog normale rhythme kan de geleiding in de verbindingssystemen tusschen de hartafdeelingen alterneerend vertraagd zijn. Zoo ontstaan er dan bigeminusgroepen. Hiervan is fig. 9 een voorbeeld.

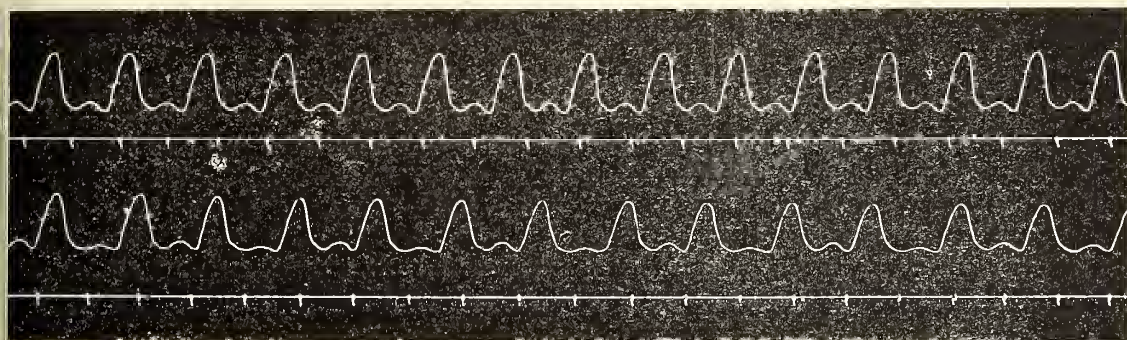


Fig. 9.

De onderste curverij vertoont bigeminusgroepen ontstaan door alterneerende verlenging van het *a-v*-interval.

Op de 2e curverij zien we elk tweede *a-v*-interval vertraagd; de boezemsystolen voor deze hartperioden zijn verkleind. Nog een derde ontstaanswijze van hartbigeminie vond ik bij mijn met veratrine vergiftigde kikkerharten. Ik vond tot nu toe deze soort hartbigeminie eenmaal. In fig. 10 op de bovenste curverij vinden we deze afgebeeld. Ik nam deze rij ongeveer 15 minuten na injectie van 8 druppels 1 $^0/_0$ veratrine op. Elke curve van deze rij is een extrasystole van kamer en boezem tegelijk (de prikkel ontstond dus blijkbaar in de verbindingssystemen dezer beide hartafdeelingen). De pauzen tusschen de eerste 5 curven zijn gelijk. Dan krijgen we alterneerend langere pauzen, terwijl tusschen deze langere pauzen, weer normale voorkomen (normaal tenminste voor deze rij van extrasystolen). Zoo ontstaan er bigeminusgroepen, waarvan de beide curven bestaan uit extrasystolen van kamer en boezem tegelijk. Het is duidelijk, dat hier de verbindingssystemen tusschen den sinus venosus en den boezem geblokkeerd zijn. Hoe het komt, dat hier de extrasystolen zich rangschikken tot bigeminusgroepen, is moeilijk te

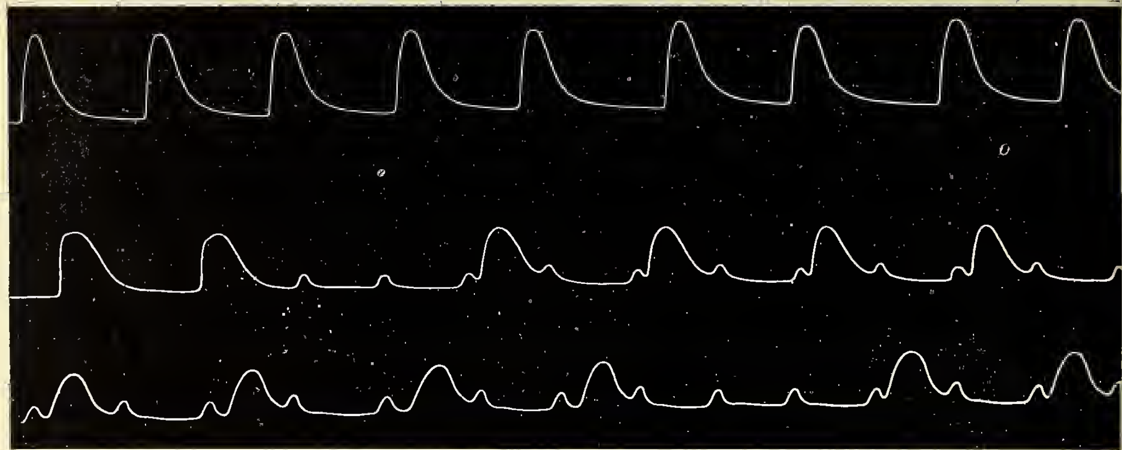


Fig. 10.
Bovenste rij: Extrasystolen van kamer en boezem bij met veratrine vergiftigd kikkerhart na blokkeering der *si*—*a* verbindingssystemen. De curven rangschikken zich van af de 6de curve tot bigeminusgroepen.

2de rij: Opheffing van de hartblok, de ventrikel pulseert in het gehalveerde rhythme.

3de rij: toename van het *a*-*v*-interval van curve 1—4; na 't uitvallen van 1 kamersystole verkorting van 't *a*-*v*-interval, dat zich in de volgende curve reeds weer verlengt.

zeggen. Op de 2de rij zien we nog 2 extrasystolen, waarna plotseling weer de afzonderlijke boezem- en kamersystolen te voorschijn komen. De kamer pulseert in het gehalveerde rhythme. Het boezemrhythme is veel sneller dan dat der extrasystolen. Dit is een bevestiging van het bekende feit, dat het eigen rhythme voor boezem en kamer veel minder frequent is dan het rhythme, dat van den sinus venosus uitgaat (2de Stannius ligatuur). De onderste curverij laat weer een zich verlengend *a*-*v*-interval zien, totdat de 5de kamersystole uitvalt; voor de eerstvolgende hartperiode is het *a*-*v*-interval weer sterk verkort, in de daarop volgende periode verlengt het al weer.

We vonden dus, dat de hartbigemie na veratrinevergiftiging op 3 wijzen kan ontstaan:

1. als overgangsstadium tusschen het normale en het gehalveerde rhythme;

2 door alterneerende vertraging in de geleidingssystemen tusschen de verschillende hartafdeelingen;

3. bij ophoopingen van extrasystolen na blokkeering der verbindingssystemen tusschen sinus venosus en atrium. De wijze van ontstaan, zooals die door HERING werd aangegeven, vond ik alleen voor op zichzelf staande groepen. Ik vond nimmer een rij van bigeminusgroepen, waarvan elke 2de systole een extrasystole was.

Dierkunde. — Op verzoek van den Heer MAX WEBER, die bericht gezonden heeft niet aanwezig te kunnen zijn, wordt door den Secretaris, namens den Heer S. A. ARENDSEN HEIN, ter uitgave in de Werken der Akademie aangeboden het manuscript van diens verhandeling: *„Contributions to the Anatomy of Monodon monoceros"* II. De aanbieding gaat vergezeld van het volgende rapport:

In de Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, deel XVIII, N°. 3, 1914 verscheen eene verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN, onder gelijken titel, waarin de Larynx en omgevende deelen en voorts het vrouwelijke urogenitaal-apparaat van Monodon monoceros uitvoerig vergelijkend anatomisch behandeld werd.

Wat toen door de beide ondergeteekenden ter aanbeveling van die verhandeling gezegd werd, geldt ook voor de voortzetting van de studiën van den Heer ARENDSEN HEIN omtrent den bouw der Cetaceen, inzonderheid van den zeldzamen Monodon monoceros. De thans ter opname in de geschriften der Akademie aangeboden voortzetting behandelt de maag van Monodon monoceros en in samenhang daarmede die van Tursiops tursio, die nog onbekend bleek te zijn, wat te opmerkelijker is, daar reeds tal van onderzoekers zich bezig gehouden hebben met de studie van de maag der Cetaceen, die naar bouw, structuur en functie zeer verschillend is.

Ook deze verhandeling van den Heer ARENDSEN HEIN is opgeluisterd door instructieve teekeningen en goed geslaagde photographische afbeeldingen, die van beteekenis zijn, daar zij betrekking hebben op zulk zeldzaam materiaal.

Ondergeteekenden veroorloven zich den arbeid van den Heer ARENDSEN HEIN aan te bevelen voor opname in de Verhandelingen der Akademie.

MAX WEBER.
A. A. W. HUBRECHT.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan dit rapport, hetwelk gesteld is door de beide leden der Akademie, die ook het eerste gedeelte van de verhandeling van den Heer ARENDSEN HEIN hebben beoordeeld. Aan den auteur zal worden kennis gegeven dat zijne verhandeling in de Werken der Akademie wordt opgenomen.

Petrographie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: *„Over den post-carbonischen ouderdom van granieten der Padangsche Bovenlanden."*

(Wordt in het volgende Verslag opgenomen.)

Voor de bibliotheek der Akademie biedt de Heer A. F. HOLLEMAN ten geschenke aan een exemplaar der dissertatie van Mejuffrouw J. M. A. HOEFLAKE: *„Quantitatief onderzoek over de nitratie van phenolderivaten"*.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In het verslag der vergadering van 27 Juni 1914:

p. 501, r. 16 v. o.: achter „men" voege men in: eene inrichting overeenkomende met;

p. 505, r. 5 v. o.: in plaats van „grooter is dan" leze men „zich in de vloeistof over meer lagen van moleculen uitstrekt dan".

(13 Maart, 1915).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 Maart 1915.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Van het Bestuur der Kon. Akademie van Wetenschappen te Turijn een gedrukt programma der Vallauri-prijzen, welke, volgens testamentaire beschikking van wijlen het lid dier Akademie Thomas Vallauri, zijn ingesteld om door die Akademie te worden uitgereikt, wat de natuurkundige wetenschappen betreft, aan dien geleerde, zonder onderscheid van nationaliteit, die in het tijdvak 1 Januari 1915—31 December 1918 zal hebben in 't licht gegeven *„l'ouvrage le plus considérable et le plus célèbre dans le domaine des sciences physiques"*, dit begrip genomen in den meest ruimen zin des woords. De prijs groot 26000 francs zal worden uitgereikt een jaar na de toekenning.

Wordt ter kennisneming voor de leden gelegd.

2°. Een bericht van het overlijden op 21 Maart 1915 van het lid der Akademie A. A. W. Hubrecht.

Dit bericht werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit overlijden zegt de Voorzitter:

Op nieuw leden wij een gevoelig verlies, thans door het overlijden van

AMBROSIUS ARNOLD WILLEM HUBRECHT,

die meer dan 30 jaren lid onzer Akademie was en in de ontwikkeling der biologische wetenschap in de laatste halve eeuw zoowel door zijne nauwgezette en uitgebreide onderzoekingen als door zijne ver reikende gevolgtrekkingen een belangrijk aandeel heeft gehad.

Den 2^{den} Maart 1853 te Rotterdam geboren, bezocht hij de Hoogere Burgerschool aldaar en vervolgens de Polytechnische School te Delft, die hij echter al spoedig voor de Universiteit verliet. In HARTING te Utrecht en SELENKA te Leiden vond hij leermeesters, die ongetwijfeld grooten invloed op zijne vorming en zijne studierichting hebben gehad.

Na den 21sten October 1874 te Utrecht gepromoveerd te zijn op een proefschrift, getiteld: „Aanteekeningen over de anatomie, histologie en ontwikkelingsgeschiedenis van eenige Nemertinen", was hij als assistent van SELENKA te Erlangen werkzaam. Het daaropvolgend jaar werd hij tot conservator voor de Afdeeling Visschen aan 's Rijks Museum van natuurlijke historie te Leiden aangesteld, waaraan hij verbonden bleef tot hij in 1882 tot hoogleeraar in de zoölogie, vergelijkende anatomie en physiologie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht benoemd werd.

HUBRECHT's eerste onderzoekingen hadden voor het meerendeel op lagere dieren betrekking. De waarnemingen waarvan de uitkomsten in zijn proefschrift werden neergelegd, deed hij in 1874 gedurende een verblijf in het Zoölogisch Station te Napels, waar hij de eerste Nederlandsche bezoeker was. Eenige jaren later keerde hij er terug om de bestudeering der Nemertinen voort te zetten en ook na dien

tijd heeft hij zich herhaaldelijk met deze groep bezig gehouden. Van de daaraan gewijde publicaties noem ik slechts de rapporten over de Nemertinen van de Challenger- en de Siboga-expeditie, alsmede de in 1885 door het Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen bekroonde: „Proeve eener ontwikkelingsgeschiedenis van Lineus obscurus".

Gedurende zijn verblijf te Leiden publiceerde hij verder een aantal mededeelingen, betrekking hebbende op visschen, amphibiën en reptiliën, o. a. eene anatomische studie over den schedel van Chimaera, die grootendeels te Heidelberg bij Gegenbaur bewerkt was, en eene verhandeling over den anatomischen en histologischen bouw van Proneomenia Sluiteri, een van de merkwaardigste der diervormen die bij de dreggingen van de Willem Barents in de Noordelijke IJszee waren opgehaald.

Intusschen, deze eerste onderzoekingen waren slechts het voorspel van zijne werkzaamheid in later jaren, eene werkzaamheid die niet alleen van groote volharding en nooit verflauwde toewijding getuigt, maar ons ook treft door de steeds vastgehouden grondgedachte.

Hubrecht was een geestdriftig aanhanger en verdediger der evolutieleer en gevoelde bovenal eene vurige bewondering voor Charles Darwin. Menigmaal, men denke slechts aan zijne rede bij de op 24 November 1909 hier ter stede gehouden herdenking van het verschijnen der „Origin of Species", gaf hij aan dat gevoel in welsprekende woorden uiting. En, terwijl hij zich gaarne verdiepte in de groote algemeene vragen die zich bij het probleem der evolutie voordoen, en b.v. met warmte het gronddenkbeeld van Hugo de Vries' mutatietheorie aanvaardde, stelde hij zich ten doel door nauwgezette bestudeering van bijzondere verschijnselen en door het bijeenbrengen van een uitgebreid materiaal de afstammingsleer op vasten grondslag te vestigen.

Eene bijzondere bekoring had voor hem het vraagstuk van de afstamming der Vertebrata, vooral van de hoogere vormen daarvan. Nadat hij aanvankelijk aanknoopings-

punten hiervoor bij de Nemertinen gezocht had, kwam hij allengs tot de overtuiging dat vooral de kenmerken die de opeenvolgende vormen der embryonen te zien geven, veel voor de vaststelling der zoölogische verwantschap beloven. Zoo opende zich voor hem een nieuw arbeidsveld, dat der vergelijkende embryologie. Hier vond hij gelegenheid tot onderzoekingen die naar het oordeel van bevoegde beoordeelaars van fundamenteele en blijvende beteekenis zijn en hem in de schatting van landgenoot en vreemdeling eene eerste plaats onder de biologen onzer dagen verzekerden.

Het ondernomen werk was zoo groot dat het menigeen had kunnen afschrikken; immers, voor de oplossing der vragen die hij op het oog had, zou men embryonen van tal van uiteenloopende diervormen zooveel mogelijk onafgebroken in hunne verschillende ontwikkelingsstadiën moeten kunnen volgen. Veel later verklaarde HUBRECHT nog: „Tot zoodanige beantwoording is een nog veel omvangrijker materiaal noodig dan dat waarover wij thans reeds beschikken en men kan zeggen dat met die beantwoording nog pas een eerste begin gemaakt is en dat gedurende lange jaren een aantal onderzoekers hier ingespannen arbeid zullen te verrichten hebben, voor en aleer de definitieve oplossing in 't zicht komt.

Voor zoodanigen arbeid zijn afzonderlijke, goed ingerichte embryologische instituten de aangewezen plaats. Die instituten kunnen dan tevens bewaarplaatsen zijn van de blijvende preparaten, door welke de opeenvolgende vondsten en ontdekkingen gestaafd worden; als het ware archieven, die door geleerden van alle landen *moeten* geconsulteerd worden, willen hunne gepubliceerde uitkomsten op betrouwbaarheid aanspraak maken".

Ik behoef U er nauwelijks aan te herinneren, hoeveel moeite HUBRECHT zich gegeven heeft om eene instelling zooals hem voor den geest stond, tot stand te brengen, en hoe hij in verschillende richtingen het bijeenbrengen van de gewenschte voorwerpen op groote schaal wist te organiseeren. De provincie Utrecht leverde hem in de eerste jaren vele honderden egels, die hij in navolging van HUXLEY

voor het onderzoek van groot belang achtte, en tallooze spitsmuizen. Daarbij kwamen vele andere vertegenwoordigers der Nederlandsche fauna. Ten einde verder de waarnemingen tot tropische zoogdiervormen uit te breiden, ondernam hij in 1890—91 eene reis naar Nederlandsch Indië, van waar hij met een rijken oogst terugkeerde, terwijl bovendien maatregelen waren genomen voor de nazending van goed geconserveerd materiaal. Die nazending heeft vele jaren plaats gehad en hem o. a. een duizendtal preparaten verschaft, geschikt voor de bestudeering der ontwikkeling van het voor nadere bewerking uitgekozen geslacht Tarsius.

Het bij gelegenheid zijner 25-jarige ambtsvervulling gevormde Tarsius-fonds maakte het hem mogelijk een zijner leerlingen een verzameltocht naar Brazilië te laten doen en door de stichting van het „Institut international d'embryologie", waarvan hij secretaris was, wist hij zich van de medewerking van buitenlandsche vakgenooten te verzekeren. Aan dat instituut werden verzamelingen van Selenka en andere dierkundigen afgestaan. Zoo kwamen van heinde en ver te Utrecht de gegevens bijeen, die hij behoefde, en die latere biologen in staat zullen stellen op den door hem gewezen weg voort te gaan.

Over de vele belangrijke door hem zelf verkregen uitkomsten, die in de werken onzer Akademie, het Quarterly Journal of microscopical science en elders werden bekend gemaakt, kan ik niet uitweiden. Evenmin over de nieuwe gezichtspunten die zij openden en over zijne, menigmaal ver van vroegere opvattingen afwijkende denkbeelden aangaande den stamboom der hoogere dieren. Ik moet mij ertoe bepalen, de hoop uit te spreken dat zijn wensch vervuld moge worden en de verzameling waaraan hij zijn naam heeft verbonden, ook in de toekomst rijke vruchten moge dragen.

Het werk waarvan ik getracht heb U een kort overzicht te geven, zou wel voldoende geweest zijn om den tijd en de krachten van een onderzoeker geheel in beslag te nemen en hem op de waardeering van allen wien de vooruitgang der wetenschap ter harte gaat, aanspraak te geven. Maar

HUBRECHT, met zijne talenten woekerende, deed veel meer. In de Nederlandsche Dierkundige Vereeniging en de Maatschappij ter bevordering van het natuurkundig onderzoek in de Nederlandsche Koloniën, om van andere vereenigingen en commissiën niet te spreken, vervulde hij eene belangrijke rol. Verder greep hij, goed spreker en schrijver als hij was, menige gelegenheid aan om zijne denkbeelden over ontwikkelingsgeschiedenis en over natuurwetenschappelijke vraagstukken in het algemeen voor een ruimeren kring dan dien der naaste vakgenooten uiteen te zetten. Ik denk o. a. aan zijne artikelen in de Gids, van welk tijdschrift hij een der redacteuren was, en in het bijzonder aan de voordrachten over „The descent of the Primates", te Princeton in de Vereenigde Staten gehouden, toen hem ter gelegenheid van het 150-jarig bestaan der Universiteit aldaar, het eere-doctoraat verleend werd, eene der talrijke onderscheidingen die hem van vele zijden ten deel vielen.

Hij was Curator van het stedelijk gymnasium zijner woonplaats en zijne meermalen gebleken belangstelling in het onderwijs en de hervorming daarvan gaf aanleiding tot zijne benoeming in de Ineenschakelingscommissie. Ook op ander gebied zagen wij hem menigmaal eene lans breken voor wat hij rechtvaardig of nuttig achtte.

In Mei 1910 verwisselde hij zijn werkkring aan de Utrechtsche Universiteit met een buitengewoon hoogleeraarsambt in de vergelijkende embryologie, hopende zich aldus meer onverdeeld en krachtiger nog dan vroeger aan zijne lievelingsstudie te kunnen wijden. Die hoop is helaas niet verwezenlijkt. Wel bleef hij aan den arbeid en ondernam zelfs in 1914 eene wetenschappelijke reis naar Zuid-Afrika, maar de kwaal waaraan hij de laatste jaren leed, sloopte meer en meer zijne krachten. Den 21sten dezer maand werd hij aan de zijnen en de wetenschap ontrukt.

Met de bewondering voor wat het hem gegeven was te vinden en tot stand te brengen mengt zich thans bij ons de weemoed dien de ontijdig afgebroken werkzaamheid opwekt. Zijn heengaan brengt eene leegte in de Akademie, die lang gevoeld zal worden.

Vervolgens deelt de Voorzitter mede dat bij de Commissie, bedoeld in art. 4 der akte van stichting van het VAN 'T HOFF-fonds, zijn ingekomen vijf aanvragen om subsidie, van welke, na nauwkeurige overweging, zij alleen op die van den Heer Dr. E. D. TSAKALOTOS te Athene gemeend heeft te moeten ingaan. Aan hem is dus eene som van 600 frcs. toegestaan als ondersteuning bij zijne onderzoekingen van de thermische eigenschappen, de viscositeit en de magnetische susceptibiliteit van binaire mengsels, waaruit endotherme verbindingen kunnen gevormd worden.

Den Heer TSAKALOTOS is van dit besluit kennis gegeven met verzoek om bericht op welke wijze hij wenscht dat hem het geld zal worden overgemaakt.

Geologie. — De Heer G. A. F. MOLENGRAAFF brengt, namens de Geologische Commissie, het Jaarverslag uit over 1914.

In den loop van het jaar 1914 hadden geen wijzigingen in de samenstelling der Geologische Commissie plaats.

Gedurende het jaar 1914 werden geen mededeelingen omtrent grondboringen of terreininsnijdingen ontvangen.

De Heer Dr. A. E. VAN GIFFEN heeft de toegezegde resultaten zijner onderzoekingen bij de terpen te Purmerend nog niet ingezonden, en hetzelfde valt te vermelden omtrent de uitkomsten van het onderzoek van boormonsters, dat door den Heer Dr. W. C. KLEIN wordt verricht.

Een voorstel betreffende de samenstelling van een nieuwe geologische kaart van Nederland werd door ons in de April-vergadering van het jaar 1914 aan de Akademie aangeboden en in de Mei-vergadering vereenigde de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Akademie zich met onze voorstellen.

Namens die Afdeeling der Akademie werd daarop een afschrift van ons voorstel met een begeleidend schrijven aan de Regeering gezonden. Hierop werd in den loop van het jaar nog geen antwoord ontvangen.

De vraag werd door de Commissie overwogen, of haar voortbestaan nog noodig of gewenscht is, en bij die overweging is de Commissie tot het besluit gekomen, dat het voortbestaan der Geologische Commissie nuttig en gewenscht zal blijven, totdat omtrent het nog hangende voorstel aangaande de vervaardiging eener nieuwe geologische kaart van Nederland en de instelling van een geologischen dienst met dit doel in een of andere richting definitief zal zijn beslist.

De vroeger aan onze Commissie toegestane gelden zijn nog voldoende, zoodat het niet noodig is gelden aan te vragen.

(Get.) C. Lely.
„ K. Martin.
„ G. A. F. Molengraaff.

De vergadering vereenigt zich met de conclusies van dit Jaarverslag, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling zal gezonden worden aan den Minister van Waterstaat.

Geologie. — De Heer G. A. F. Molengraaff adviseert, namens de Geologische Commissie, om het volgende als antwoord te zenden op het schrijven van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 6 Februari 1915, N°. 347, Afd. K. W. betreffende de eventueele uitgave van een nieuwe geologische kaart van Nederland.

Naar aanleiding der stukken, die de Natuurkundige Afdeeling der Akademie bij haar missive van 13 Februari j.l. in handen der Geologische Commissie heeft gesteld om daarover van advies te dienen, heeft genoemde Commissie thans de eer als volgt te adviseeren.

Het stuk van den Ingenieur-Directeur der Rijksopsporing van Delfstoffen dato 20 Januari 1915 geeft een uitvoerige beschouwing omtrent het door de Geologische Commissie ingediend rapport, waarbij blijkt dat de genoemde hoofdambtenaar in alle hoofdpunten in zijn meening zich bij dat rapport kan aansluiten. Met veel genoegen constateert de Geologische Commissie deze groote overeenstemming in opvatting, die daarom vooral van beteekenis is, omdat de Dienst der Rijksopsporing zich behalve met boringen reeds verscheidene jaren met werkzaamheden heeft bezig gehouden, die juist dezelfde zijn, welke later door de geologen, die aan de samenstelling der nieuwe kaart hun krachten zullen geven, verricht zullen worden, welke werkzaamheden dan ook trouwens reeds meer dan eenmaal tot geologische karteering van gedeelten van ons land hebben geleid. De methode van werken heeft daardoor dus reeds den toets der praktijk doorstaan.

Ook in de bij het rapport van den Ingenieur-Directeur der Rijksopsporing van Delfstoffen gevoegde bijlagen zijn geen denkbeelden ontwikkeld, die in belangrijke punten zoo van de meeningen, door de Geologische Commissie voorgestaan, afwijken, dat zij een wijzigenden invloed daarop zouden kunnen hebben.

De Geologische Commissie is van oordeel dat de Afdeeling kan volstaan met terugzending der bescheiden aan Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken met dankbetuiging voor de verleende inzage en met overlegging van een afschrift van dit advies.

(Get.) C. LELY.
,, K. MARTIN.
,, G. A. F. MOLENGRAAFF.

De vergadering hecht hare goedkeuring aan dit advies, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling aan den Minister van Binnenlandsche Zaken zal gezonden worden.

Petrographie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: *„Over den post-carbonischen ouderdom van granieten der Padangsche Bovenlanden."*

(Mede aangeboden door den Heer MARTIN).

Aangeboden in de vergadering van 27 Februari 1915.

Het voorkomen van jonge granieten in den Oost-Indischen archipel werd het eerst vastgesteld door MOLENGRAAFF [1]), waar door hem aan het contact van graniet met gesteenten der mesozoïsche, zeer waarschijnlijk jurassische, Danauformatie een duidelijke contact-metamorphose werd waargenomen.

Onlangs werd ook in de Molukken (Taliaboe, Soela-eilanden) het voorkomen van mesozoïsche granieten door WICHMANN [2]) geconstateerd.

In Sumatra werden tot voor korten tijd alle granieten als precarbonisch beschouwd, doch door onderzoekingen der laatste jaren werd het voorkomen van mesozoïsche granieten in Sumatra en in het naburige Malakka door SCRIVENOR, TOBLER en VOLTZ aangetoond of waarschijnlijk gemaakt [3]).

In de Padangsche Bovenlanden werd, in verband met den aangenomen pre-carbonischen ouderdom van alle granieten, het optreden van gesteenten met contactmineralen (kristallijne kalksteenen met

---

1) G. A. F. MOLENGRAAFF. Geologische verkenningstochten in Centraal-Borneo blz. 458. Leiden 1900.

2) G. E. A. WICHMANN. Over gesteenten van het eiland Taliaboe (Soela-eilanden). Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Mei 1914. Deel XXIII.

3) J. B. SCRIVENOR. The Rocks of Pulau Ubin and Pulau Nanas (Singapore). Quart. Journ. Geolog. Soc. 66. 1900. blz. 429. A. TOBLER. Voorloopige mededeeling over de Geologie van de Residentie Djambi. Jaarb. Mijnw. Ned. Indië over 1910. blz. 18—19. W. VOLTZ. Oberer Jura in West-Sumatra. Centralbl. f. Min. 1913. blz. 757.

granaat en vesuviaan, granaatrotsen, verkiezelde mergelkleisteenen e. a.), die dikwijls in direct contact met granieten voorkomen, verklaard als een gevolg van de intrusie van jongere basische gesteenten (diabazen, gabbro's), waarbij dan b.v. vloeistoffen, die tevens de vorming van verschillende ertsen ten gevolge hadden, juist op het contact van granieten en de begrenzende gesteenten zouden hebben gecirculeerd.

In de volgende bladzijden zullen voorbeelden worden aangehaald, waaruit blijkt, dat de metamorphose bij het contact van graniet en carbonische, of ten deele misschien jongere, sedimenten overeenkomt met die, welke steeds als bewijs voor den jongeren ouderdom der granieten wordt beschouwd. De interessante mineralogische kenmerken dezer contactmetamorphose zullen het onderwerp uitmaken eener uitvoerige verhandeling, terwijl hier slechts de hoofdkenmerken worden vermeld. Achtereenvolgens zullen worden behandeld: een graniet-kalkcontact ten Westen van Kota Toea aan den noordvoet van den vulkaan Singgalan, een granietcontact bij Pamoesian aan de Sinamar, dat reeds door Verbeek wordt vermeld en de eveneens door Verbeek vermelde contacten van het Siboemboengebergte (ten Oosten van het meer van Singkarah [1]).

Contact ten Westen van Kota Toea.

Aan den linkeroeverwand der rivier Sianog, dicht voor de monding der op den vulkaan Singgalan ontspringende S^ei^ Liman en dicht N.N.O. van de brug langs den weg naar Matoer over laatstgenoemde rivier, werd door mij in een afstorting een contact van graniet en, aan het contact sterk gemetamorphoseerden, kalksteen gevonden (fig. 1). In den kalksteen werden uiteraard, in verband met het metamorphe

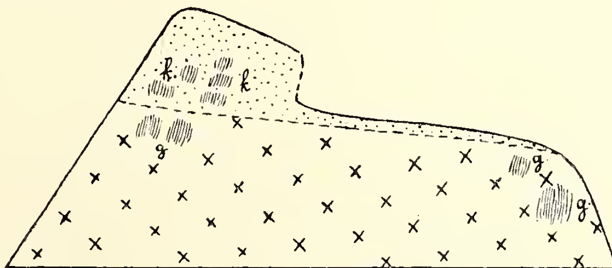


Fig. 1. Graniet-kalkcontact, ontbloot in een afstorting ten Westen van Kota Toea (k = contactmetamorphe kalksteen, granaatrots enz.).

[1]) R. D. M. Verbeek. Topographische en Geologische Beschrijving van een Gedeelte van Sumatra's Westkust. Batavia 1883. blz. 160, 242, 250, 254 e.v.

karakter geene versteeningen aangetroffen, doch er kan op worden gewezen, dat ze juist onder de bedekking met jonger vulkanisch materiaal te voorschijn komen in de noordwestelijke voortzetting van de granieten, diabazen, gabbro's, carbonische kalksteenen, mergels enz. in de omstreken van het Siboemboengebergte en van den Boekit Pandjang, waar de carbonische ouderdom der kalksteenen door talrijke vondsten van fusulienen, schwagerienen, trilobieten en productussoorten door Verbeek kon worden vastgesteld. Ook in de verspreide ontblootingen dezer oudere gesteenten te midden van jongere vulkanische producten van den Singgalan en het Manindjoe-terrein komen kalksteenen met granieten en basische eruptiefgesteenten verbonden voor.

Een eind stroomop van de afstorting zijn porfyrische granietische gesteenten met zeer groote veldspaatfenokristen aan den linkeroeverwand ontbloot, de gesteenten dicht bij het contact in de afstorting vertoonen een veel minder duidelijke porfyrische structuur, de grondmassa is veel fijnkorreliger en de fenokristen zijn kleiner; grootere, makroskopisch duidelijk zichtbare, kwartskristallen komen slechts hier en daar verspreid in deze gesteenten voor. Ook mikroskopisch blijken de laatstgenoemde gesteenten slechts betrekkelijk weinig kwarts te bevatten en te naderen tot kwartsdiorieten; de kwartskristallen zijn dikwijls door een breeden zoom van een granophyrisch mengsel omgeven. De veldspaten bestaan voor het grootste deel zeker uit plagioklaas; zonaire bouw, dikwijls met afwisseling van meer basische en zuurdere schalen, is verbreid, enkele kernveldspaten werden bepaald als labradoor-bytowniet, terwijl in de randzone de basiciteit doorgaans niet sterk is afgenomen. In de grondmassa zien we naast kwarts en veldspaten nog calciet, muscoviet, chloriet, erts, titaniet, apatiet en epidoot. In verband met het betrekkelijk geringe kwartsgehalte en het hooge gehalte aan plagioklaas is het mogelijk, dat de granieten dicht bij het contact endomorph zijn gemetamorphoseerd.

Omtrent de mikroskopisch nog niet nader onderzochte kristallijne kalksteenen kan hier worden medegedeeld, dat gesteenten welke zeer rijk zijn aan contactmineralen (o.a. granaat) en granaatrotsen dicht bij het contact voorkomen. Wat hooger op, boven de aardstorting, zien we wederom graniet in contact met grijzen kristallijnen kalksteen, waarin makroskopisch geene contactmineralen werden waargenomen.

De bovengenoemde contactverhoudingen worden op eenvondige wijze verklaard als een normale contactmetamorphose der kalksteenen door de aangrenzende eruptiefgesteenten, terwijl het mogelijk

is, dat de granieten bij het contact endomorph zijn gemetamorphoseerd.

Langs den weg van Kota Toea naar Matoer werden door mij, niet ver voorbij de waterscheiding, dergelijke vrij kwartsarme gesteenten bij het contact met grijzen kristallijnen kalksteen aangetroffen en het is mogelijk, dat meerdere gesteenten, welke door VERBEEK tot de diabazen van het Manindjoeterrein worden gebracht en in sommige waarvan orthoklaas naast plagioklaas en ook kwarts voorkomt, genetisch met granieten zijn verbonden.

Hoewel de kalksteenen voorloopig als van carbonischen ouderdom zullen worden beschouwd, dient er op te worden gewezen, dat door VOLTZ[1]) in kalksteenen van dit gebied een Milloporide, Myriopora Verbeeki, werd aangetroffen, welke overeenkomt met de reeds vroeger door YABE[2]) uit grenslagen tusschen jura en krijt van Japan beschreven *Stromatopora japonica*, zoodat verscheidene der rotsvormende kalksteenen van Sumatra, waarvan de ouderdom tot nu toe nog niet door fossielvondsten werd bepaald, veel jonger en wel jong-mesozoïsch kunnen zijn.

De samenstelling van het door VERBEEK als kwartsdioriet beschreven gesteente tusschen Ahoer en Tampoeroengo bevat ook veel meer plagioklaas dan orthoklaas; weliswaar treden elders enkele gangen van kwartsdioriet in granietiet op, doch dikwijls gaan beide gesteenten geleidelijk in elkander over, hetgeen op ongeveer gelijken ouderdom wijst. Naar aanleiding van een smallen band van een malakolietgesteente, dat bij Ahoer aan de grens van den kwartsdioriet met kolenkalk voorkomt acht VERBEEK het mogelijk, dat deze kwartsdioriet post-carbonisch is.

Contact bij Pamoesian.

De kampong Pamoesian aan de Sinamar kan langs verschillende voetpaden vanaf den grooten weg Pajakombo-Boea, b. v. vanuit Halaban worden bereikt. Men passeert de Sinamar over een zeer primitieve zwiepende rottanbrug, en zeer dicht stroomaf daarvan zijn contacten van graniet met verschillende metamorphe sedimenten aan beide oeverwanden ontbloot.

A. *Linkeroever der Sinamar.* Tusschen de kampong en de rottanbrug is hier bij niet te hoog water aan den oeverwand het contact der granieten duidelijk ontbloot. Vlak bovenstrooms van de kampong zien we aan het contact een complex van, dikwijls gestreepte, dichte tot fijnkristallijne kiezelige gesteenten, waaronder donker gekleurde fijn-

---

1) W. VOLTZ, l.c. blz. 755.

2) H. YABE, On a mesozoic Stromatopora, Journ. Geol. Soc. Tokyo 1903.

kristallijne biotietrijke hoornrotsen voorkomen. Ook de makroskopisch dichte gesteenten vertoonen mikroskopisch duidelijke sporen van contactmetamorphose; uit een voorloopig onderzoek van enkele monsters op 7 en 8 meter van het contact, bleken lichte strepen te bestaan uit een mengsel van kwarts met korrels en korte zuiltjes van augiet of uit een mengsel van kwarts en zuiltjes van zwak getinten amphibool met of zonder blaadjes van bruinen biotiet. Ook calciet komt hier en daar in deze gesteenten voor. In donkerder gekleurde lagen is de biotiet soms reeds met het bloote oog zichtbaar.

Wat meer stroomop vormen granieten den linker oeverwand, er komen hierin tot hoornrots veranderde sedimentpartijen voor, waarvan er enkele mikroskopisch uit een kwarts-biotietmengsel met toermalijn bleken te bestaan, terwijl nog verder stroomop lichtgekleurde granaathoudende gesteenten en glimmerhoudende hoornrotsen aan het contact met de granieten, op enkele meters van den oever, werden aangetroffen. Dicht beneden de rottanbrug is een laagcomplex ontbloot, waarvan de hardere lagen sterk zijn uitgeweerd en de tusschenliggende zachtere lagen zijn weggewasschen. De eerstgenoemde lagen zijn zeer hard, het zijn waarschijnlijk, ten deele verkiezelde, mergelige gesteenten, die weinig of niet kristallijn zijn en soms lichtgekleurde ronde of ellipsvormige doorsneden vertoonen, veel gelijkend op die der crinoïdenkalken en -mergels van Timor. Ik meen te mogen veronderstellen, dat de gemetamorphoseerde gesteenten van het contact boven de kampong Pamoesian niet ouder dan carbonisch zijn. Dergelijke contactmetamorphe gesteenten hebben een groote uitgebreidheid in het Siboemboengebergte en kunnen ook daar op eenvoudige wijze door contactwerkingen der aangrenzende granieten worden verklaard.

Stroomaf van de kampong bij de eerste bocht rechtsom, steken bij niet te hoog water granietrotsen uit het water omhoog, terwijl aan den linkeroever grofkristallijne witte kalksteenen bij de granieten zijn ontbloot; makroskopisch werden in deze kalksteenen geen contactmineralen waargenomen. Wat meer stroomop zijn aan den linkeroever verweerde granietische gesteenten met harde onverweerde ballen ontbloot, een kenmerk, dat deze gesteenten ook elders in de Padangsche Bovenlanden zeer dikwijls vertoonen.

13. *Rechteroever der Sinamar.* Bij de rottanbrug is aan den rechteroever graniet in een steilen wand ontbloot. Verder stroomaf ligt de rechteroever bezaaid met groote afgestorte blokken van donkeren fijnkristallijnen hoornrots, sommige blokken bestaan ten deele uit graniet en ook onregelmatig verloopende granietapophysen komen in

de hoornrotsen voor. Ook hier zijn plaatselijk graniet en zijn contactgesteenten als vaste rots ontbloot.

De fijnkristallijne donkere hoornrotsen gelijken makroskopisch veel op de veldspaathoornrotsen, welke door mij aan het contact van het granietgebied der Rokan-streken zijn beschreven [1]). Door Verbeek [2]) worden reeds veldspaathoornrotsen van Pamoesian vermeld; hij beschrijft ze als donkergrauwe, fijnkristallijne, zeer harde gesteenten, die makroskopisch blijken te bestaan uit kwarts, bruinen en groenen glimmer in zeer talrijke blaadjes en lange dwarsdoorsneden, plagioklaas, doffe veldspaten en ijzererts. De laagvormige granietapophysen, welke bij het contact der Rokan-streken met de veldspaathoornrotsen afwisselen, werden hier door mij niet aangetroffen.

Contacten van het Siboemboengebergte.

In het geologisch en petrographisch zeer interessante Siboemboengebergte, ten oosten van het meer van Singkarah, is het contact van granietische gesteenten en door Verbeek [3]) als carbonisch beschreven sedimenten zeer goed ontbloot, vooral in de rivier Timboeloen, waar deze tegenover den Boekit Tambang een kleinen waterval vormt, ten deele over contactmetamorphen kalksteen, ten deele over de aangrenzende granieten.

De graniet bevat donkergekleurde, dikwijls hoekig begrensde, insluitsels, die bij het contact in aantal toenemen. In direct contact met de granieten komen zeer wisselende gesteenten voor, ten deele zijn het massieve granaatrotsen, ten deele epidootrijke gesteenten of, op het oog weinig kristallijne, grijze gesteenten zonder makroskopisch herkenbare contactmineralen en met aders van granaat- en epidootrijke gesteenten. Het contactvlak verloopt zeer onregelmatig; contactgesteenten en graniet grijpen soms tongvormig in elkander. In de epidootrijke en in de, op het oog weinig kristallijne, gesteenten zijn soms verscheidene cM. groote calcietkristallen, die andere mineralen omsluiten, aan glinsterende splijtvlakken herkenbaar.

Enkele meters van het contact is het karakter der metamorphe gesteenten minder wisselend, we zien hier eerst over een dikte van enkele meters een zone van witten kristallijnen kalksteen met zeer veel bruinroode granaatkristallen, die laagsgewijze in grooter en in

---

[1]) H. A. Brouwer. Over het granietgebied der Rokan-streken (Midden-Sumatra) en over contactverschijnselen in de omringende schisten. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Juni 1914.

[2]) R. D. M. Verbeek. l c. blz. 179.

[3]) R. D. M. Verbeek. l. c. blz. 242, 249. Id. Geologische Beschrijving van het Siboemboengebergte. Jaarb. Mijnw. 1876. II. blz. 51.

geringer hoeveelheid aanwezig zijn, dan treden verder van het contact weer massieve granaatrotsen op en nog verder zien we witte kristallijne kalksteenen, waarin wederom laagsgewijze meer of minder granaatkristallen voorkomen, die op het verweerde oppervlak als wratten omhoogsteken.

Granaatrotsen worden in de nabijheid op tal van plaatsen in direct contact met granieten waargenomen en kristallijne kalksteenen, met of zonder contactmineralen, zijn in de omgeving verbreid; het contact met granaatrots is b.v. nog goed ontbloot verder stroomaf aan den rechteroeverwand der rivier Timboeloen, dicht stroomop van het linkerzijtakje Nibong. In de granaatrotsen komen dikwijls koperkies en koperglans voor met hunne omzettingsproducten koperlazuur en malachiet, doch alleen dicht bij de oppervlakte, hetgeen bij vroegere onderzoekingen in verschillende galerijen kon worden vastgesteld. [1])

Elders op Sumatra schijnen de kopertsen aan de eruptie van diabazen gebonden en te zijn afgezet uit circuleerende vloeistoffen tijdens of na de eruptie. Er is echter geen reden om de vorming der alom verbreide contactgesteenten van het Siboemboengebergte aan contactmetamorphose door niet ontbloote diabazen toe te schrijven; in het noordelijk deel zijn gabbro's en elders zijn steeds granietische gesteenten aan het directe contact ontbloot. Deze laatste gesteenten hebben in het Siboemboengebergte een groote uitgebreidheid.

De top van een kleinen heuvel op de oostelijke helling van den Boekit Tambang bestaat uit kristallijnen kalksteen, waarin uitgeweerde banden, die zeer rijk zijn aan granaat en vesuviaan met andere, die arm aan of vrij van deze mineralen zijn, afwisselen. Deze banden staan vertikaal en rusten direct op een verweerden graniet, die door het voetpad van Timboeloen naar Dammer wordt aangesneden. Deze contactkalken zijn zeer fraaie gesteenten, met op de verweerde oppervlakte uitstekende contactmineralen. Ook kiezelige gesteenten, die duidelijke sporen van contactmetamorphose vertoonen in de nabijheid van granieten (en gabbro's), komen op tal van plaatsen in het Siboemboengebergte voor (omgeving van Batoe Mendjoeloer, van Limau Poeroet, van Timboeloen enz.); ze zullen in deze voorloopige mededeeling nog niet nader worden beschreven. Soms gelijken deze gesteenten zeer veel op die, welke hierboven van het contact der granieten bij Pamoesian aan den linkeroever der Sinamar zijn vermeld.

---

[1]) R. D. M. Verbeek, l. c. 1883. blz. 566.

Ouderdom van den kwartsporfyr van het Siboemboengebergte.

Kwartsporfyren komen tezamen met de granieten voor en beide gesteenten zijn door overgangen verbonden. Ze zijn waarschijnlijk slechts stollingsmodificatiën der granieten en van ongeveer gelijken ouderdom als deze.

Bij de samenvloeiïng der rivier Silakie en haar zijtak Kapoe zijn deze kwartsporfyren in direct contact met kalksteen zeer duidelijk ontbloot. Plaatselijk vertoont deze kalksteen door de ontwikkeling van granaat en andere contactmineralen ook duidelijke verschijnselen van contactmetamorphose, zoodat ook voor den kwartsporfyr een post-carbonische ouderdom moet worden aangenomen.

Uit het bovenstaande blijkt, dat aan het contact van verschillende granietische gesteenten der Padangsche Bovenlanden een duidelijke contactmetamorphose kon worden geconstateerd en dat een carbonische (of jongere) ouderdom — in elk geval voor een deel dezer gemetamorphoseerde gesteenten — als zeker kan worden aangenomen. Een deel der granieten is dus post-carbonisch.

Van het onderzoek van het uitgebreide door mij verzamelde gesteentenmateriaal mogen interessante resultaten omtrent den aard der exomorphe en endomorphe contactverschijnselen en omtrent het onderling verband der verschillende typen van eruptiefgesteenten worden verwacht.

Het is ook zeer wel mogelijk, dat een deel der granieten en verwante gesteenten der Padangsche Bovenlanden pre-carbonisch is. Het ontbreken van contactverschijnselen in aangrenzenden kalksteen kan echter niet als bewijs voor een pre-carbonischen ouderdom gelden, indien een deel dezer kalksteenen mesozoïsch is; bovendien kunnen de kalkmuren, die zonder transgressieconglomeraat en zonder granietgangen of contactverschijnselen soms onafgebroken over de grens van granieten en de omringende sedimenten doorloopen, b.v. door overschuiving, na de intrusie der granieten, in contact met laatstgenoemde gesteenten zijn gebracht, zoodat dan toch deze granieten zeer goed jonger dan er op rustende carbonische kalksteenen zouden kunnen zijn.

Voor de rotsen van boven-triassischen kalksteen, welke op Timor het landschap een dergelijk eigenaardig karakter verleenen als vele kalkrotsen van Sumatra en de „Klippen" der Alpen en Karpathen, wordt door MOLENGRAAFF [1]) en WANNER [2]) aangenomen, dat ze de

[1]) G. A. F. MOLENGRAAFF. Overschuivingen in overschuivingsbladen op de eilanden Timor en Leti. Voordracht gehouden in de Bestuursvergadering van 18 Januari 1913. Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen. 2. XXX. blz. 273. 1913.

[2]) J. WANNER. Geologie von West-Timor, Geologische Rundschau Bd. IV. Heft 2.

erosieresten voorstellen van een overschuivingsdek en voor Djambi werd door TOBLER[1]) reeds de veronderstelling geopperd, dat zijn Solok-Tabir-Rawasstrook als een venster en de Sangir-Poeloe Bajoer-carboonstrook, tezamen met de Poelasan-Plepat-granietmassa als een overschuivingsdek moeten beschouwd worden. Ook in de Padangsche Bovenlanden zijn aanwijzingen, die een door groote overschuivingen gekenmerkten geologischen bouw mogelijk maken; omtrent den ouderdom van de verschillende, oorspronkelijk als „oude leien" samengevatte, voor een groot deel wel mesozoïsche gesteenten en omtrent verschillende facies van het carboon en deze mesozoïsche sedimenten, is nog te weinig bekend, om deze veronderstelling reeds thans nader te motiveeren.

Physiologie. — De Heer H[illegible] t eene mededeeling getiteld: *„Phagocyten en adem[illegible] m. Hun gedrag tegenover zuurstof, koolzuur en ve[illegible] ute stoffen"* [2]).

Inleiding.

In een vroegere mededeeling werd aangetoond, dat Jodoform in [illegible] iterst geringe hoeveelheid het vermogen bezit, de phagocytose [illegible] ne mate te versnellen [2]). Wij verklaarden deze werking door aan te nemen, dat deze stof na oplossing in de oppervlakkige lipoide laag de cellen verweekt en aldus de amoeboïde beweging vergemakkelijkt.

Was deze voorstelling juist, dan liet zich verwachten, dat ook [illegible] in lipoiden oplosbare stoffen dezelfde werking zouden bezitten. [illegible] inderd ad bij alle onderzochte stoffen zonder uitzondering [illegible], alleen niet, gelijk wij later vonden, bij zwavelkoolstof. Doch chloroform, chloralhydraat, aethylalcohol[4]), boterzuur, propionzuur [3]), benzol, terpentijn, kamfer, perubalsem[4]) (kaneelzuur) ver[illegible] het verschijnsel reeds in zeer geringe concentraties, b.v. propionzuur 1 : 10.000.000, chloroform 1 : 5.000.000, chloralhydraat 1 : 20.000, alcohol 1 : 10.000; concentraties beantwoordende aan de [illegible] gscoëfficienten dezer stoffen tusschen olie en water.

Ten einde in het wezen van het verschijnsel dieper door te dringen,

[1]) A. TOBLER. l.c. blz. 29.

[2]) Uitvoerige mededeelingen zullen verschijnen in het Internationale Zeitschrift für physikalisch-chemische Biologie. (ENGELMANN, Leipzig).

[3]) H. J. HAMBURGER, J. DE HAAN en F. BUBANOVIĆ, Verslagen der Kon. Ak. v. Wet. 25 Maart 1911.

[4]) H. J. HAMBURGER en J. DE HAAN, Ibid, 28 October 1911.

stelden wij ons de vraag of het indringen der genoemde stoffen in de phagocyten een verminderde viscositeit of een verminderde oppervlaktespanning moest ten gevolge hebben. Doch proeven in deze richting genomen door BUBANOVIĆ in ons laboratorium[1]) en volgens een andere betere methode in dat van Prof. ARRHENIUS[2]) in Stockholm gaven negatieve resultaten, zoo ook nog andere experimenten later door mijzelf genomen. Die proeven hadden ten doel na te gaan, of de oppervlaktespanning van olie onder den invloed van kleinere hoeveelheden chloroform en dergelijke afnam.

Nu moet men echter bedenken, dat de lipoiden der celoppervlakte niet geheel met olie mogen gelijk gesteld worden, zoodat de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat men bij ons verschijnsel toch met een vermindering van oppervlaktespanning te doen heeft. Eigenlijk zouden de proeven van BUBANOVIĆ dus met lipoiden van de witte bloedlichaampjes moeten herhaald worden, doch het is zeer bezwaarlijk deze stoffen in voldoende hoeveelheden te verkrijgen. Wellicht zal men later over methoden beschikken om genoemde waarden met geringere hoeveelheden te bepalen, dan thans noodig zijn.

Doch hoe het ook zij, tot dusverre hebben de proeven, welke ten doel hadden een wijziging in de viscositeit of oppervlaktespanning onder den invloed van sporen vetoplosbare stoffen te constateeren, tot negatieve resultaten geleid.

In afwachting nu van bedoelde onderzoekingen met de lipoiden der bloedlichaampjes of nog beter van naakt protoplasma, hebben wij ons alvast de vraag voorgelegd, of *wellicht de versnelling der phagocytose niet gepaard zou gaan met een vergrooting van zuurstof-opneming, zelfs misschien er door zou veroorzaakt worden.*

Deze mogelijkheid werd reeds vroeger door ons geuit[3]) en had aan HÉGER en BARUCH aanleiding gegeven het opnemingsvermogen van roode bloedlichaampjes voor chloroform in de chloroformnarcose te onderzoeken. Inderdaad vonden deze onderzoekers, dat tijdens de chloroformnarcose het zuurstofgehalte der roode bloedlichaampjes zich wijzigt.[4]) Het bleek toegenomen. Omdat er minder zuurstof wordt verbruikt?

---

[1]) F. BUBANOVIĆ, Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide. **10** (1912), 178.

[2]) F. BUBANOVIĆ, Middelanden f. K. Vetenskaps-Akademiens, Nobelinstitut N⁰. 17 (1911).

[3]) H. J. HAMBURGER: Physikalisch-chemische Untersuchungen über Phagozyten. Ihre Bedeutung von allgemein biologischem und pathologischem Gesichtspunkt, Wiesbaden, J. F. BERGMANN, 1912, S. 167.

[4]) HEGER et BARUCH. Instit. Solvay **13** Fasc. 1; Bulletin de l'Acad. Royale de Médecine de Belgique Séance du 26 Juillet 1913.

Wij begonnen nu, zonder chloroform te gebruiken, met na te gaan, in hoeverre in een gewone leucocyten-suspensie de phagocytose afhankelijk was van het zuurstofgehalte van het milieu.

Voor deze onderzoekingen werd geen kool gebruikt, omdat gelijk bekend is, deze stof de eigenschap heeft, gassen sterk te absorbeeren. In plaats daarvan maakten wij gebruik van amylum en wel van rijstemeel. De techniek hiervan was uitgewerkt door den Heer J. DE HAAN, die zijne daarmee verrichte onderzoekingen, welke niet gereed konden komen wegens de tijdsomstandigheden, voorloopig niet kan publiceeren. Een nauwkeurige beschrijving van de techniek zal dus later volgen.

Het beginsel voor de vaststelling van den graad der phagocytose was weder hetzelfde als bij het gebruik van kool. Er werd n.l. vastgesteld, welk percentgehalte van de getelde leucocyten na een zekeren tijd amylum hadden opgenomen.

I. *Vergelijking van den omvang der phagocytose in keukenzout-oplossing, die met stikstof, met atmosferische lucht en met zuurstof was behandeld.*

Wat de wijze van proefneming betreft, zij slechts het volgende opgemerkt.

Er wordt op de vroeger door ons beschreven wijze[1]) een dikke suspensie van paardeleucocyten in NaCl 0.9 °/₀ bereid.

Verder wordt een aanzienlijke hoeveelheid NaCl-opl. 0.9 °/₀ uitgekookt, waarbij verhooging van concentratie ondervangen wordt.

a. een deel wordt behandeld met stikstof.
b. „ „ „ „ met atmosferische lucht.
c. „ „ „ „ met zuurstof.

Aldus werden verkregen NaCl-oplossingen met stijgend O-gehalte. Daarvan overtuigden wij ons door zuurstofbepalingen volgens de methode van WINKLER met manganochloruur, natriumthiosulfaat, zoutzuur en I en KI. 1 cc. der thiosulfaatoplossing komt overeen met 0.0782 mm.g. zuurstof. Men vindt de methode beschreven o.a. bij HANS FILLIÉ, Zeitschr. f. allgem. Physiol. **8** (1908) 496.

Bij 4 cc. van de oplossingen *a*, *b* en *c*, wordt 0,1 cc. serum gevoegd, en bij die mengsels 0.3 cc. der dikke leucocytensuspensie.

Na gedurende een half uur onder herhaald zacht bewegen aan kamertemperatuur te zijn blootgesteld, worden de 3 suspensies bedeeld met 0.3 cc. eener amylumsuspensie in NaCl 0.9 °/₀ en in een broed-

---

[1]) Zie o.a. Physik. chem. Untersuchungen über Phagozyten. Wiesbaden, J. F. BERGMANN 1912.

stoof van 37° geplaatst. Na 20 tot 30 minuten worden zij gelijktijdig er uit verwijderd en de phagocytose tot stilstand gebracht door plaatsing in ijswater en toevoeging van formol. Daarna worden praeparaten vervaardigd, die na toevoeging van I in KI worden onderzocht.

De lezer zal opgemerkt hebben, dat in deze proeven serum is toegevoegd. In tegenstelling namelijk met kool, wordt amylum alleen dan opgenomen, indien een weinig serum in de vloeistof aanwezig is. De optimum hoeveelheid bedraagt volgens DE HAAN's onderzoekingen $2^1/_2$ vol. procent. Dit werd door OUWELEEN bevestigd, die daarover in zijn proefschrift weldra nadere mededeelingen zal doen.

Verdere bijzonderheden omtrent de techniek der amylum-phagocytose blijven hier achterwege. Wij kunnen dus thans er toe overgaan de uitkomsten van een der proevenreeksen in een tabel saam te vatten.

TABEL I.

Vergelijking van den omvang der phagocytose in keukenzoutoplossing, die met stikstof, met zuurstof en met atmosferische lucht was behandeld. Duur van het samenzijn van phagocyten en amylum 20 minuten. [1])

De leukocyten bevinden zich in	Aantal van de getelde leukocyten	Aantal van de leukocyten, die amylum opgenomen hebben	Procentgehalte der amylum bevattende leukocyten
met stikstof behandelde NaCl-oplossing	577	159	28.5 %
met lucht behandelde NaCl-oplossing	672	130	19.3 %
met zuurstof behandelde NaCl-oplossing	835	110	13.1 %

Deze tabel brengt het onverwachte resultaat, dat de phagocytose het grootst is, waar de geringste hoeveelheid zuurstof aanwezig was.

Wij zien immers, dat in de met stikstof behandelde NaCl-oplossing

[1]) Wanneer men de leukocytensuspensien *langeren tijd* bij 37° met amylum in aanraking laat, dan krijgt men natuurlijk hoogere getallen voor den omvang der phagocytose. Doch de *verschillen* in den graad der phagocytose in deze vloeistoffen worden dan steeds geringer. Eindelijk zal er zelfs een tijd komen, waarin in alle drie vloeistoffen de phagocytose dezelfde waarde heeft. Bij een tijdsduur van onge veer $1^1/_2$ uur is dit meestal bereikt. De oorzaak is daaraan toe te schrijven, dat het hier slechts geldt een verschil in snelheid. Blijkbaar ging de phagocytose het langzaamst in de met zuurstof behandelde oplossing, het snelst in de met stikstof behandelde. Laat men echter de phagocyten in de met zuurstof behandelde oplossing voldoenden tijd, dan zullen zij tenslotte in even ruime mate amylum hebben opgenomen, als de phagocyten in het stikstofmedium in een korteren tijd.

de phagocytose ongeveer $\frac{28-19}{19} \times 100 = 47\%$ grooter is dan in de met lucht behandelde; en in de laatste weer $\frac{19-13}{13} \times 100 = 46\%$ grooter is dan in de met zuurstof behandelde.

Een herhaling der proef, waarbij slechts de met stikstof en met zuurstof behandelde NaCl-oplossingen werden vergeleken, gaven een gelijkluidend resultaat.

TABEL II.

Invloed van stikstof en zuurstof op de phagocytose.

In de met *stikstof* behandelde vloeistof	22.2 %
„ „ „ *zuurstof* „ „	17.6 „
„ „ „ *stikstof* „ „	29.4 „
„ „ „ *zuurstof* „ „	23.4 „

In de volgende proevenreeks zijn niet-uitgekookte NaCl-oplossingen vergeleken, en wel zulke die niet en die wel met N waren behandeld. Deze behandeling geschiedde door in de kolf met NaCl-oplossing van 0.9% gedurende $\frac{1}{2}$ uur N-gas (uit een bombe) te leiden en om de 5 minuten de vloeistof met het bovenstaande gas te schudden.

Het spreekt vanzelf, dat hier, evenmin als bij de proeven der tabellen I en II een volledige verdrijving van zuurstof kon verwacht worden, wat hier dan ook niet verlangd werd. Trouwens dan had de suspensie, die later toegevoegd werd, in ieder geval ook met *N* moeten behandeld zijn.

TABEL III.

Invloed van stikstof op de phagocytose.

Zonder behandeling der vloeistof	Bij behandeling met *stikstof*
20.7 %	27.9 %
17.7 „	22.3 „
19.6 „	24 „
16.6 „	28.8 „

Ook hier weer overal een vermeerdering der phagocytose door stikstof.

Een nieuwe bevestiging brengt de volgende proevenreeks.

TABEL IV.

Invloed van stikstofbehandeling op de phagocytose.
Graad der Phagocytose.

Zonder behandeling der vloeistof	Bij behandeling met *stikstof*
22.9 %	26.1 %
23.8 „	33 „
23.2 „	27.8 „
20.5 „	31.2 „

Ook hier weer geen twijfel omtrent de aanwezigheid eener grootere phagocytose, daar waar slechts een geringere hoeveelheid zuurstof aanwezig is.

Wij moeten hierbij aanteekenen, dat in twee gevallen de uitkomsten anders luidden. Het bleek namelijk dat in een der proeven het resultaat was als volgt:

in de met *lucht* behandelde NaCl-opl. . . . phagocytose 34.7 %
„ „ „ *zuurstof* „ „ „ 36 %

en in het andere geval:

met *lucht* behandelde NaCl-opl. . . . phagocytose 40.6 %
„ *zuurstof* „ „ „ 41.7 %.

Een verhoogd O-gehalte heeft hier dus geen vermindering van de phagocytose teweeggebracht, eerder een geringe vermeerdering. Doch deze twee resultaten zullen òf aan fouten in de proefneming òf aan individueele verschillen moeten toegeschreven worden, die men herhaaldelijk bij de phagocyten van verschillende paarden waarneemt. Het groote materiaal, waarmede tot dusverre door ons sedert jaren geëxperimenteerd werd, laat omtrent die verscheidenheid geen twijfel. Zelfs is het ook voorgekomen [illegible] n en hetzelfde paard, na 6 malen bij langere tusschenpoozen [illegible] zijn geweest en steeds leucocyten te hebben geleverd waarmede op aangename wijze te experimenteeren was, de 7[de] maal cellen gaf, waarmede nauwelijks eenige phagocytose te verkrijgen was.

Dit lag niet aan de vloeistoffen, want een ander paard gaf met dezelfde vloeistoffen onberispelijke resultaten.

Intusschen was bij de met stikstof verkregen uitkomsten de mogelijkheid niet uitgesloten, dat daarin substanties aanwezig waren, die op de phagocytose versnellend werkten. Waarschijnlijk was dit niet,

aangezien de N, afkomstig van de Maatschappij „Oxygenium" te Schiedam, bereid was door gefractioneerde distillatie van vloeibare lucht. Er is nog ongeveer 1°/₀ zuurstof in aanwezig, verder zoogenaamde edelgassen en dan sporen olieproducten, afkomstig van de pompen. In ieder geval scheen het gewenscht ook proeven met waterstof te verrichten.

II. *Invloed van waterstof op de phagocytose.*

Deze proeven werden op gelijke wijze verricht als die met stikstof. Ook hier werd gebruik gemaakt van samengeperst gas, dat op de gewone wijze werd gezuiverd. De resultaten waren echter anders dan we verwacht hadden; in plaats van vermeerdering der phagocytose ontstond vermindering.

Vergeleken werd de phagocytose in vloeistoffen, waarvan de NaCl-oplossing geen behandeling had ondergaan, dus nog betrekkelijk veel zuurstof bevatte en in vloeistoffen waarvan de NaCl-oplossing het grootste deel harer zuurstof door behandeling met H had verloren.

TABEL V.

Invloed van waterstof op de phagocytose.

Graad der Phagocytose.

Zonder behandeling der vloeistof	Bij behandeling met waterstof
24.5 °/₀	14.7 °/₀
20.9 „	14.9 „
18.9 „	20.7 „
21.9 „	18.1 „

Het gemiddelde der eerste kolom bedraagt 21,5°/₀, dat van de tweede 17,1°/₀. Het is dus niet aan twijfel onderhevig of de waterstof heeft hier schadelijk op de phagocytose gewerkt.

Het lag voor de hand om hier te denken aan een schadelijke verontreiniging, die bij de zuivering niet geheel was weggenomen. Daarom bedienden wij ons in de volgende proeven van waterstof, die door ons zelf was bereid uit chemisch zuiver zink, dat door een kopersulfaatoplossing van 5°/₀ verkoperd was.

Thans waren de resultaten geheel andere; *steeds werd door behandeling met waterstof de phagocytose bevorderd.*

TABEL VI.

Invloed van Waterstof op de phagocytose.

Graad der Phagocytose.

Zonder behandeling der vloeistof	Bij behandeling met waterstof
20.1 %	25.7 %
20.5 „	22.8 „
18.9 „	26.3 „
18.3 „	24.9 „

Uit deze tabel blijkt, dat zonder behandeling der zoutoplossing met waterstof een phagocytose ontstaat van gemiddeld **19,4** %, na behandeling met waterstof van **24,9** %.

Behalve deze experimenten zijn nog verschillende andere verricht, die *alle zonder onderscheid een bevordering van de phagocytose door waterstofinwerking* opleverden.

Slecht op een paar reeksen zij nog in het bijzonder de aandacht gevestigd. Bedoelde onderzoekingen hadden ten doel na te gaan, in hoeverre een krachtige waterstofbehandeling een anderen phagocytose-graad zou te voorschijn roepen dan een minder krachtige.

Het bleek toen, dat de minder krachtige behandeling de phagocytose deed stijgen van 41,2 % tot 47,1 %, terwijl een krachtige behandeling de phagocytose slechts opvoerde tot 45,4 %.

Dit verschijnsel scheen ons wel daaraan te moeten worden toegeschreven, dat bij een *vèrgaande verdrijving* van zuurstof een verlamming begint op te treden, die zich des te sterker zal doen gevoelen naarmate de zuurstof meer volkomen wordt verdreven.

Was deze opvatting juist, dan moest het gelukken om bij nog energischer verdrijving der zuurstof de phagocytose nog meer te doen dalen, ja zelfs tot onder die, welke in de niet met H behandelde vloeistoffen wordt waargenomen. Inderdaad is dit gelukt. Wij vermelden een paar proeven, die met stikstof zijn genomen.

III. *Invloed van vèrgaande verdrijving van zuurstof.*

Men behandelt een keukenzoutoplossing van 0,9 % energisch met stikstof, doet wat wij tot dusverre niet deden, hetzelfde met het bloedserum, waarvan vervolgens $2\frac{1}{2}$ vol. % serum aan het keukenzout wordt toegevoegd. Dan krijgt men een zeer zuurstofarme sereuse NaCl-oplossing. Hiervan neemt men 4 ccm. en bedeelt die met 0,3

ccm. dikke leukocytensuspensie (in NaCl 0,9 %) en laat het mengsel een half uur bij kamertemperatuur aan zich zelf over. Daardoor verliezen de leucocyten zuurstof. Thans voegt men 0,3 ccm. eener suspensie van amylum in een NaCl-oplossing toe, die eveneens met N is behandeld en stelt het thans verkregen mengsel aan den invloed van lichaamstemperatuur bloot gedurende 25 minuten.

Werd nu dezelfde proef verricht op volkomen dezelfde wijze, doch alleen met dit onderscheid, dat de met stikstof behandelde vloeistof *in plaats van ½ uur, gedurende* 5 *uur* bij kamertemperatuur op de phagocyten kon inwerken, dan bleek de phagocytose veel geringer te zijn dan in de oorspronkelijke niet met stikstof behandelde vloeistof. Dus bij langduriger verblijf van de phagocyten in het zuurstofarme medium, waardoor de O-reserve krachtig wordt aangesproken begint verlamming van de phagocytose op te treden. Dit moge blijken uit de volgende experimenten.

TABEL VII.

Invloed van verregaande O-onttrekking op de phagocytose. Langdurig verblijf der phagocyten in het normale en het met N behandelde medium.

	Phagocytose
Verblijf der phagocyten in de *niet* met N-behandelde sereuze NaCl-oplossing gedurende 5 uur	$\frac{681}{1341} \times 100 = 50.71\%$
Verblijf gedurende dien tijd in de *wel* met N-behandelde sereuze vloeistof	$\frac{521}{1174} \times 100 = 44.38\%$

Terwijl vroeger, na een verblijf gedurende 1 uur steeds een vermeerdering van phagocytose werd waargenomen, is deze bij een verblijf van 5 uur in een vermindering overgegaan.

Wij zullen nog een experiment mededeelen, waarvan bij *dezelfde*

TABEL VIII.

Invloed van kort en lang verblijf der phagocyten in de zuurstof-arme oplossing.

Verblijf van ½ uur	Verblijf van 4½ uur
In de normale sereuze NaCl-opl.: $\frac{244}{941} \times 100 = 25.9\%$	In de normale sereuze NaCl-opl.: $\frac{443}{1125} \times 100 = 39.4\%$
In de O-arme sereuze NaCl-opl.: $\frac{321}{930} \times 100 = 34.5\%$	In de O-arme sereuze NaCl-opl.: $\frac{372}{1145} \times 100 = 32.5\%$

leucocyten de invloed na een verblijf van $^1/_2$ uur en van $4^1/_2$ uur onderzocht werd. (Tabel VIII).

Men ziet dus, dat dezelfde phagocyten, die, na een half uur blootgesteld te zijn geweest aan stikstof, een aanzienlijke vermeerdering geven nl. van $\frac{34,5-25,9}{25,9} \times 100 = 33,2\ ^0/_0$, na inwerking van $4^1/_2$ uur, waardoor het O-verlies is toegenomen, een *afneming* van phagocytose vertoonen van $\frac{39,4-32,5}{39,4} \times 100 = \mathbf{17,5}\ ^0/_0$. Bij nog langer verblijf in het O-arme milieu zou de phagocytose nog wel meer afgenomen zijn. De phagocyten zullen de in haar lichaam aanwezige O hoe langer hoe meer opteren.

IV. *Ademhalingscentrum en Phagocytose. Invloed van koolzuur en van cyaankalium. Discussie der verkregen resultaten.*

Wanneer men de verkregen resultaten aandachtig beschouwt, wordt men getroffen door de overeenstemming tusschen den invloed, die zuurstofonttrekking op het ademhalingscentrum aan de eene zijde en op de phagocyten aan de andere zijde uitoefent.

Na de vele onderzoekingen, die omtrent de functie van het ademhalingscentrum verricht zijn, is men thans wel gerechtigd het voor zeker te houden, dat behalve inwerking van koolzuur, ook onttrekking van zuurstof het ademhalingscentrum prikkelt.

Vermeerdert men bij een dier door frequente en diepe luchtinblazing het zuurstof-gehalte van het bloed, dan kan men de inblazing voor eenigen tijd staken, zonder dat het individu eenig blijk geeft van behoefte te hebben aan ademhaling (apnoe). Blijkbaar is onder die omstandigheden de prikkel, die van het ademhalingscentrum op de zenuwcentra der ademhalingsspieren overgaat, te zwak om deze met kans op succes aan te spreken. Ook bij de phagocyten nemen wij bij aanzienlijk verhoogden zuurstoftoevoer een vermindering van activiteit, een vermindering van phagocytose waar. *Neemt het zuurstofgehalte af, dan worden de phagocyten tot hoogere activiteit geprikkeld, de phagocytose neemt toe om ten slotte bij verder zuurstofverlies steeds meer te dalen in overeenstemming met het feit, dat alle cellen van het dierlijk organisme, om te kunnen blijven functioneeren, zuurstof noodig hebben.*

Ook het ademhalingscentrum neemt bij aanzienlijke O-armoede in activiteit toe (dyspnoe), om bij nog verder gaande O-onttrekking te verlammen.

Wij hebben tot dusverre geen quantitatieve vergelijkingen gemaakt tusschen het O-gehalte der vloeistof waarin de phagocyten verlammen en dat waarbij het adem-

halingscentrum zijn diensten opzegt. Die vergelijkingen kunnen echter slechts het milieu betreffen, bezwaarlijk de cellen zelf. Met het oog op deze overweging en ook met het oog op het feit, dat de quantitatieve bepaling der phagocytose zeer vermoeiend is, zijn in bedoelde richting nog geen proeven genomen. Het laat zich verwachten, dat het ademhalingscentrum gevoeliger voor O-onttrekking zal zijn dan de phagocyten. De hoogere zenuwcentra zijn stellig nog gevoeliger dan het respiratiecentrum.

Bij deze overeenstemming tusschen phagocyten en ademhalingscentrum vraagt men zich af, of ook andere stoffen op beide denzelfden invloed hebben.

Daarom hebben wij in de eerste plaats onderzocht, welke de invloed van *koolzuur* is op de phagocytose. Reeds voor jaren hebben wij over den invloed van koolzuur op de phagocyten onderzoekingen gepubliceerd en constateerden toen bij het gebruik van eenigszins groote hoeveelheden koolzuur, een nadeelige werking op de phagocytose [1]). De invloed van geringe hoeveelheden werd toen niet onderzocht.

Het was gewenscht, nu wij over een fijnere techniek beschikken, de proeven met kleinere hoeveelheden CO_2 te herhalen.

Er werden NaCl-oplossingen vervaardigd met verschillend CO_2 gehalte, door verschillende hoeveelheden eener uitgekookte NaCl-oplossing te vermengen met dezelfde NaCl-oplossing, welke met CO_2-verzadigd was.

Wij bereidden de volgende mengsels, inhoudende:

4	Vol. NaCl-opl.	+ 1	Vol. der met CO_2-verzadigde NaCl-opl. . .	35	Vol.	pct	CO_2
9	„ „	+ 1	Vol. „ „ „ „	17.5	„	„	„
19	„ „	+ 1	Vol. „ „ „ „	8.75	„	„	„
49	„ „	+ 1	Vol. „ „ „ „	3.5	„	„	„
99	„ „	+ 1	Vol. „ „ „ „	1.75	„	„	„

TABEL IX.

Invloed van CO_2 op de phagocytose.

Uitgekookte NaCl-opl. waarin zich bevindt	Phagocytose
geen CO_2	46.3 %
35 Vol. percent CO_2	0
17.5 „ „ „	0.7 %
8.75 „ „ „	4.2 „
3.5 „ „ „	41.9 „
1.75 „ „ „	42 „

[1]) Hamburger. Virschow's Archiv **156** (1899), 329.

Uit deze tabel blijkt, dat koolzuur in alle concentraties een geheele of nagenoeg geheele verlamming der phagocytose heeft teweeggebracht, behalve in de concentraties 3.5 °/₀ en 1.75 °/₀.

Het was nu de vraag, zou wellicht beneden of in de buurt van de concentratie van 1,75 vol. percent niet eene gelegen zijn, waarin de phagocytose verhoogd was. Zoo werd dan de proef herhaald ook met zwakkere concentraties.

TABEL X.

Invloed van CO_2 op de phagocytose.

Uitgekookte NaCl oplossing, waarin zich bevindt	Phagocytose
geen CO_2	$\frac{145}{519} \times 100 = 27.9\%$
17.5 Vol. percent CO_2	0
3.5 " " "	$\frac{150}{565} \times 100 = 26.7\%$
1.75 " " "	$\frac{159}{497} \times 100 = 31.9\%$
0.35 " " "	$\frac{148}{492} \times 100 = 30\%$
0.175 " " "	$\frac{140}{506} \times 100 = 27.6\%$

Uit deze proevenreeks blijkt evenals uit de vorige tabel, dat bij aanwezigheid in de NaCl-oplossing van 17.5 Vol. percent CO_2 de phagocytose 0 is, bij aanwezigheid van 3.5 °/₀ nagenoeg dezelfde als wanneer geen CO_2 voorhanden is. *Bij* 1.75 vol. percent *is de phagocytose* 14.2 °/₀ *gestegen* en bij 0.35 Vol. percent CO_2, 7°/₀. Is 3.5 vol. pct. aanwezig, dan wordt dus de bevorderende werking gecompenseerd door de nadeelige werking, die aan meer CO_2 eigen is.

Deze proevenreeks toont dus op duidelijke wijze aan, dat in zwakke concentratie koolzuur de phagocytose verhoogt, in hoogere concentraties werkt het gas verlammend.

Wij zullen in dit korte artikel niet meer proeven aanvoeren. Laten wij volstaan met de mededeeling, dat het resultaat herhaaldelijk en zonder uitzondering werd bevestigd.

Alleen zij er nog op gewezen, dat de hoeveelheid CO_2 noodig om vermeerdering (of ook verlamming) der phagocytose teweeg te brengen, grooter zal moeten zijn, wanneer de phagocyten in serum liggen dan in onze proeven, waarbij het medium een NaCl-oplossing

is, waarin slechts $2^1/_2$ vol. percent serum voorkomen. Wij zullen bij een volgende gelegenheid, voor een ander doel de hoeveelheid CO_2 bepalen, die bij gebruik van serum alléén, versnelling der phagocytose veroorzaakt.

In ieder geval kan thans als vastgesteld beschouwd worden, dat dus ten aanzien van koolzuur de phagocyten zich gedragen als het ademhalingscentrum.

Immers ook het ademhalingscentrum wordt door geringe hoeveelheden geprikkeld, door groote hoeveelheden verlamd.

Gelijk bekend is, heeft het *cyaankalium* de eigenschap om het ademhalingscentrum, vóórdat verlamming intreedt, krachtig te prikkelen. Er ontstaat een heftige dyspnoe.

Het is wel zoo goed als zeker, dat deze in verband gebracht moet worden met de eigenschap van deze stof om het zuurstofverbruik van de cellen te remmen. Dit blijkt o.a. ook op duidelijke wijze bij den invloed van cyaankalium op de spiercontractie. Al wordt aan het bloed, waarmee de spier voorzien wordt, in ruime mate zuurstof toegevoegd, dan doet aanwezigheid van sporen cyaankalium de zuurstofopneming aanzienlijk dalen.

Welken invloed heeft nu het cyaankalium op de phagocytose?

De volgende tabellen geven daarop een antwoord.

TABEL XI.

Invloed van KCN op de phagocytose.

Sereuze NaCl-oplossing + KCN	Phagocytose
0	12.1 %
1 : 1000	0
1 : 2000	0
1 : 5000	6.6 %
1 : 10.000	9.7 „
1 : 50.000	23.9 „
1 : 100.000	19.2 „

Uit deze tabel blijkt, dat in een concentratie van 1 op 1000, en ook van 1 op 10.000, KCN een nadeeligen invloed, daarentegen in

zwakkere concentraties een gunstigen invloed op de phagocytose heeft uitgeoefend.

De volgende tabel bevat proeven ook met zwakkere concentraties.

TABEL XII.

Invloed van KCN op de phagocytose.

Sereuze NaCl-oplossing + KCN	Phagocytose
0	$\frac{187}{622} \times 100 = 30$ %
1 : 10.000	$\frac{204}{564} \times 100 = 36.1$ „
1 : 50.000	$\frac{289}{675} \times 100 = 42.8$ „
1 : 100.000	$\frac{231}{624} \times 100 = 36.8$ „
1 : 1000.000	$\frac{185}{617} \times 100 = 29.9$ „

Men ziet, dat cyaankalium in geringe hoeveelheden de phagocytose krachtig bevordert, in grootere hoeveelheden tegengaat. Ook hier dus weer een algeheele overeenstemming in gedrag tusschen ademhalingscentrum en phagocyten.

V. *Verklaring van den prikkelenden invloed van sporen chloroform op de phagocytose en van het excitatiestadium bij de narcose.*

Keeren wij thans tot ons uitgangspunt terug, n.l. tot de vraag welke de oorzaak kan zijn, dat door sporen chloroform en dergelijke een versnelling van de phagocytose optreedt.

Door Verworn en diens school is aangetoond, dat in de chloroformnarcose de cellen het vermogen hebben verloren, de haar aangeboden zuurstof tot oxydatie aan te wenden. Er is een verstikking. Het ligt nu voor de hand om zich voor te stellen, dat bij aanwending van s p o r e n chloroform, dit verschijnsel in onvolkomen mate optreedt en de phagocyten daardoor komen te verkeeren in een soortgelijken toestand als wanneer zij door een kortdurende behandeling met stikstof en waterstof, een deel van haar zuurstof hebben verloren en *waardoor zij in een staat* van verhoogde prikkelbaarheid geraakten.

Bij inwerking van grootere hoeveelheden chloroform zal het potentieele zuurstofgehalte, indien wij dit zoo mogen noemen, nog meer

teruggaan, de phagocytose zal gaan afnemen; een afneming, die evenzeer intreedt bij langdurige inwerking van een zuurstofarm medium, zooals wij dit verkregen door behandeling met stikstof of met waterstof. (Vergel. § III).

Wij hebben deze voorstelling nog aan het experiment getoetst, door o.a. chloroform en stikstof onder verschillende voorwaarden van tijd en concentratie te laten inwerken. Doch wij zullen van de mededeeling hier ter plaatse afzien om den omvang van het opstel te beperken. Bovendien zal, gelijk gezegd, elders een uitvoerig bericht verschijnen.

En thans het excitatiestadium bij de narcose.

Laat men de verschillende narcose-theorieën aan het oog voorbijgaan, dan blijkt, dat geen enkele *zelfs heeft beproefd*, van het excitatiestadium een verklaring te geven. Onze onderzoekingen over de phagocytose en de overeenstemming in gedrag tusschen ademhalingscentrum en phagocyten stellen daartoe in staat.

Wanneer Max Verworn in zijn artikel „Narkose" in het Handbuch der Naturwissenschaften B. VII, 1912, heeft uiteengezet, dat volgens zijn zienswijze, de narcose niet anders is dan een gevolg van *acute verstikking* en dan nog met een enkel woord spreekt over de nevenwerkingen bij de narcose, drukt hij zich aldus uit:

„Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Nebenwirkung (Excitations- „stadium) ebenfalls aus dem einen Punkte der Oxydationslähmung „in der Zelle entspringen, *doch fehlt für die Genese dieser Neben- „wirkung bisher noch jede Analyse.*"

Uit onze onderzoekingen nu over het ontstaan van een verhoogde phagocytose door zuurstofonttrekking is gebleken dat ook het excitatiestadium bij de narcose zich op ongedwongen wijze aan Verworn's narcosetheorie laat aansluiten en haar steunt.

Wij hebben ons slechts voor te stellen, dat in den aanvang der narcose, tengevolge van een vermindering der hoeveelheid potentieele (bruikbare) *zuurstof de prikkelbaarheid der hoogere zenuwcentra verhoogd wordt.*

Bij voortgezette chloroforminademing zal deze prikkelbaarheid ten gevolge van verdere afneming van het potentieele O-gehalte dalen en ten slotte narcose intreden. Of voor het ontstaan van een volledige narcose nog andere factoren een rol spelen, bijv. een semicoagulatie van het protoplasma in den zin van Claude Bernard, kan hier buiten beschouwing blijven Het eerst worden de hoogere centra, die gelijk bekend is, voor zuurstofonttrekking zeer gevoelig zijn, door verlamming getroffen, vervolgens de ruggemergscentra, dan het ademhalingscentrum.

Teekenen wij nog aan, dat in het begin der narcose niet alleen de hoogere schorscentra en de ruggemergscentra een excitatiestadium vertoonen; volgens onderzoekingen van KNOLL en van ARLOING verkeert ook het ademhalingscentrum in een toestand van verhoogde prikkelbaarheid.

De vraag, die zich thans het eerst opdringt, is deze: waaraan is het dan toe te schrijven, dat vermindering van het beschikbare zuurstofgehalte de prikkelbaarheid verhoogt.

Wij zijn bezig dit vraagstuk langs experimenteelen weg te onderzoeken.

SAMENVATTING.

1. *Wanneer men phagocyten een half uur doet verblijven in een medium, waaruit de zuurstof bijna geheel verdreven is, dan vertoonen zij een aanzienlijke versnelling der phagocytose.*

Vertoeven de cellen langeren tijd, bijv. een 5-tal uren in de O-arme oplossing, dan maakt de versnelling der phagocytose plaats voor een verlangzaming.

2. Genoemde *versnelling der phagocytose* door O-gebrek, welke bij den eersten aanblik vreemd moet schijnen en dan ook niet werd verwacht, vindt echter haar *analogon bij het ademhalingscentrum.* Ook daar prikkelt O-gebrek tot verhoogde activiteit (dyspnoe) om bij voortzetting daarvan tot stilstand der ademhaling te leiden.

3. Deze opvatting wordt bevestigd door het *overeenkomstig gedrag van beide celsoorten tegenover Cyaankalium.* Het is bekend, dat deze stof het verbruik van O tegengaat. Welnu, in sporen aangewend, waardoor deze belemmering onvolkomen blijft, bleek het KCN de phagocytose aanzienlijk te versnellen. Op het ademhalingscentrum is de invloed van geringe hoeveelheden KCN dezelfde. Er ontstaan heftige adembewegingen. Door grootere hoeveelheden ontstaat in beide gevallen verlamming.

4. *Ook ten aanzien van koolzuur blijken phagocyten en ademhalingscentrum zich analoog te gedragen.* Sporen CO_2 bleken de phagocytose te bevorderen, grootere hoeveelheden te verminderen. Het is bekend, dat ook het ademhalingscentrum door CO_2 wordt geprikkeld, maar door overmaat van CO_2 in het bloed wordt verlamd.

5. De hierboven aangevoerde feiten en beschouwingen geven een ongedwongen antwoord op de vraag, die het uitgangspunt van het

onderhavige onderzoek vormde: *waarom veroorzaken sporen chloroform en andere vetoplossende stoffen een versnelling der phagocytose.*

Uit de talrijke onderzoekingen van VERWORN en diens leerlingen over de narcose is gebleken, dat narcotica zooals chloroform, de eigenschap bezitten het verbruik van zuurstof door de cel (ruggemergcentra, zenuwvezelen, amoeben) tegen te gaan. Het ligt nu voor de hand, dat zoolang niet meer dan sporen van chloroform voorhanden zijn, slechts een deel van de beschikbare zuurstof onbruikbaar zal zijn gemaakt. En dan verkeeren de phagocyten in het geval van de sub. 1 bedoelde proeven, waarbij na een partieele verdrijving van de zuurstof door stikstof of waterstof, versnelling van de phagocytose optreedt. Deze gaat geleidelijk in een verlangzaming over, naarmate de zuurstofvoorraad der cel meer uitgeput raakt; een uitputting, die snel intreedt wanneer zooals door toevoeging van een grootere hoeveelheid chloroform het zuurstofverbruik tot een minimum is gedaald of geheel is opgeheven.

6. Met de sub. 5 gegeven verklaring voor de versnelling der phagocytose door sporen chloroform stemt weder geheel overeen het feit, dat *in het begin der chloroformnarcose het ademhalingscentrum geprikkeld wordt. Ook wordt het excitatiestadium duidelijk, dat in het begin der narcose optreedt en dat tot dusverre geen der narcosetheorieën zelfs beproefde te verklaren.* Ook hier, bij de hoogere zenuwcentra moet men denken aan een verhooging van prikkelbaarheid tengevolge van een begin van zuurstofgebrek, wat dan bij voortgezette chloroform-inademing tengevolge van verdere zuurstofonttrekking toeneemt en tot verlamming van het bewustzijn voert. Wanneer dit gebeurt, is het met het ademhalingscentrum nog niet zoover gekomen. Het is trouwens bekend, dat de hoogere hersencentra gevoeliger zijn voor zuurstofonttrekking dan alle andere cellen van het lichaam.

Waarschijnlijk heeft men bij de verhooging van prikkelbaarheid door partiëele zuurstofonttrekking met een algemeen verschijnsel te doen. Zoo bijv. neemt even als van het ademhalingscentrum en van de phagocyten, ook de prikkelbaarheid van het braakcentrum door rijkelijken zuurstoftoevoer af. Vandaar dat men bij neiging tot braken, het proces door frequente en diepe ademhaling tot op zekere hoogte kan onderdrukken terwijl het door zuurstofgebrek bevorderd wordt.

Groningen, Maart 1915. *Physiologisch Laboratorium.*

ERRATA.

In de verhandeling van F. M. JAEGER: Een nieuw Verschijnsel bij de Buiging van RÖNTGEN-stralen, etc. staat op Plaat IV:

Fig. 10. Plaatje parallel (010). Lees: Plaatje parallel (001).

Fig. 11. Plaatje loodrecht op de *c*-as. Lees: Plaatje loodrecht op de *b*-as.

Eene vergelijking der figuren met foto 8 op Plaat II en met foto 9 op Plaat III zal trouwens zulks onmiddelijk doen inzien.

In verband daarmede, moet op p. 1216 van den tekst, in regel 18 van boven, in plaats van Fig. 11 gelezen worden: Fig. 10.

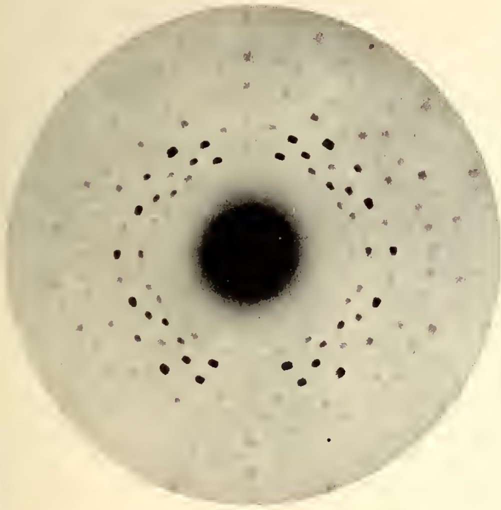


Fig. *1.*
*Rechts*draaiend *Natriumchloraat.* Plaatje parallel aan (100).
d = 2.95 m.M.; A = 45.8 m.M.

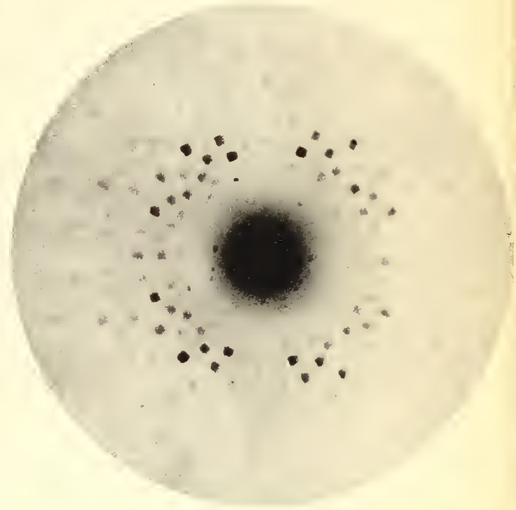


Fig. *2.*
*Links*draaiend *Natriumchloraat.* Plaatje parallel aan (100).
d = 2.25 m.M ; A = 45.7 m.M.



Fig. *3.*
Apatiet; plaatje loodrecht op de c - as.
d = 1.5 m.M.; A = 43 m.M.

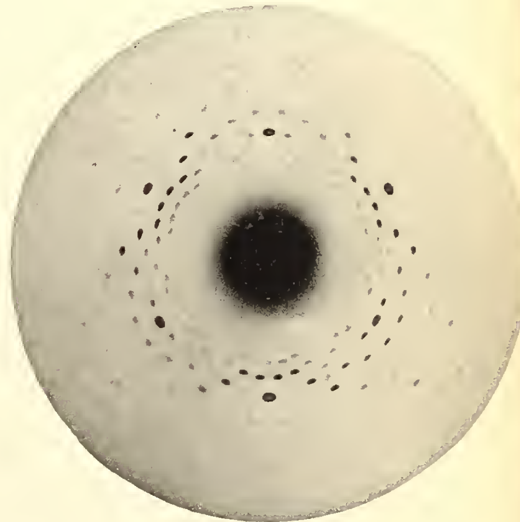


Fig. *4.*
Toermalijn; plaatje loodrecht op de c - as.
d = 1.1 m.M ; A = 44 m.M.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM



Fig. 5.
*Rechts*draaiend *Natriumammoniumtartraat (4 H_2O).*
Plaatje loodrecht op de *a*-as.

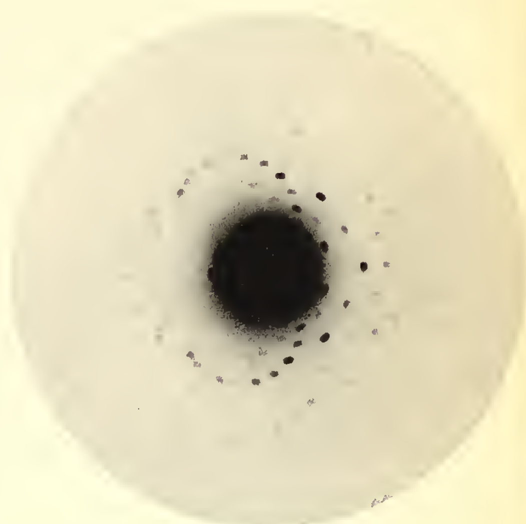


Fig. 6.
*Rechts*draaiend *Natriumammoniumtartraat (4 H_2O).*
Plaatje loodrecht op de *b*-as



Fig. 7.
Hambergiet; plaatje loodrecht op de *a*-as.
d = 1.56 m.M.; A = 50 m.M.

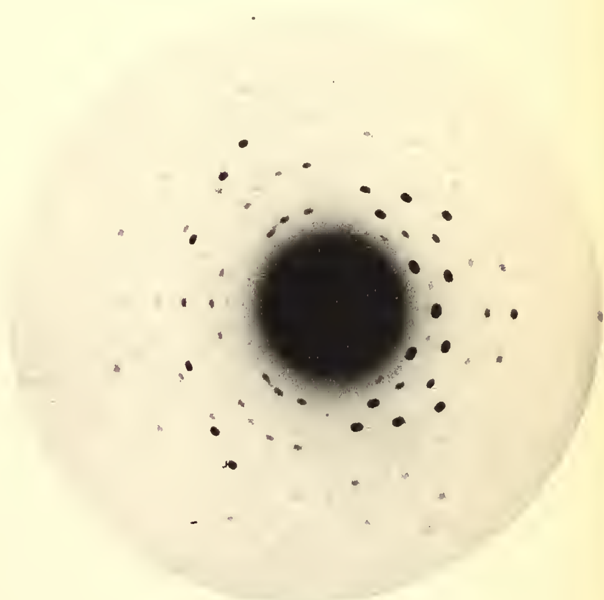


Fig. 8.
Hambergiet; plaatje loodrecht op de *b*-as.
d = 1.54 m.M.; A = 50 m.M.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM.



Fig. 9.
Hambergiet; plaatje loodrecht op de *c*-as.
$d = 1.52$ m.M.; $A = 50$ m.M.



Fig. *10.*
Benitoïet; plaatje parallel aan $\{10\bar{1}0\}$
$d = 1.52$ m.M.; $A = 50$ m.M.

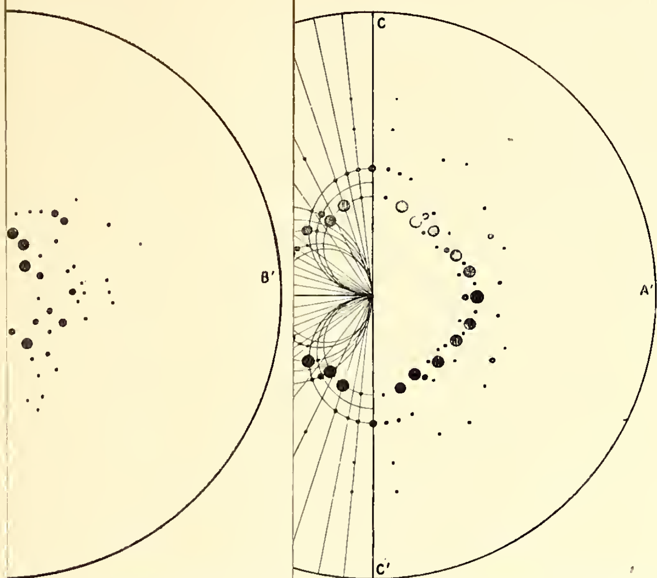


Fig. *11.*
Benotoïet; plaatje parallel aan $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$
$d = 1.50$ m.M.; $A = 50$ m.M.



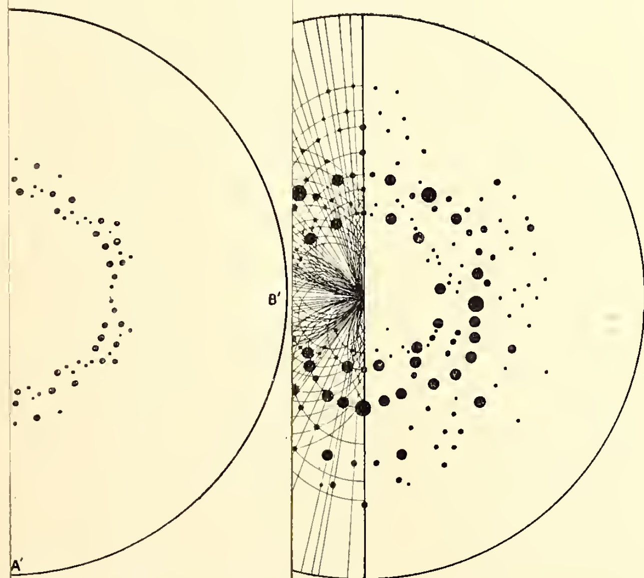
Fig. *12.*
Benitoïet; plaatje loodrecht op de *c*-as.
$d = 1.50$ m.M.; $A = 50$ m.M.

HELIOTYPIE, VAN LEER, AMSTERDAM.



ktie van het Röntgenogram
um-Ammonium-Tartraat.
allel (100).

ie Projektie van het Röntgenogram
et. Plaatje parallel aan $(\bar{1}2\bar{1}0)$.



ktie van het Röntgenogram
um-Ammonium-Tartraat.
llel (001).

e Projektie van het Röntgenogram
Plaatje loodrecht op de *c*-as.

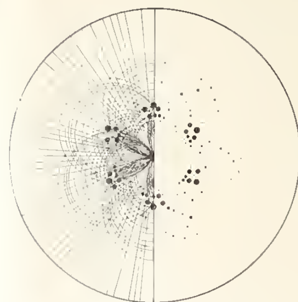


Fig. 1. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Apatiet. Plaatje loodrecht op de c-as.

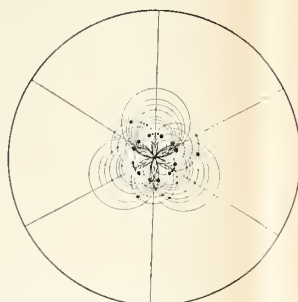


Fig. 2. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Ferri-Ammonium-Aluin. Plaatje parallel (111).

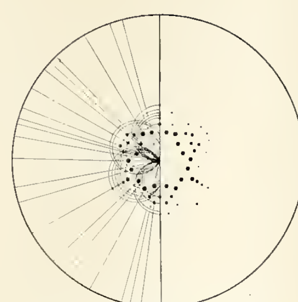


Fig. 5. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den rechtsdraaienden Cinnaber. Plaatje parallel (0001.)

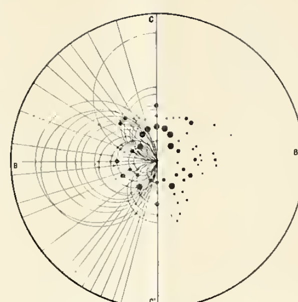


Fig. 6. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel (100).

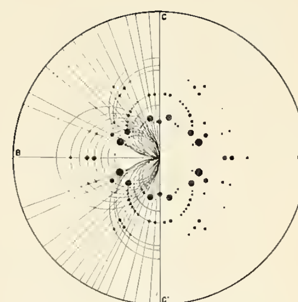


Fig. 9. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel (100).

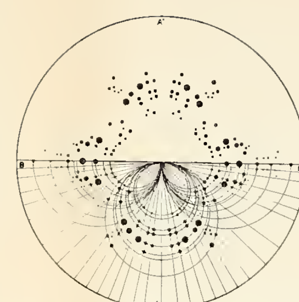


Fig. 10. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje parallel aan (010).

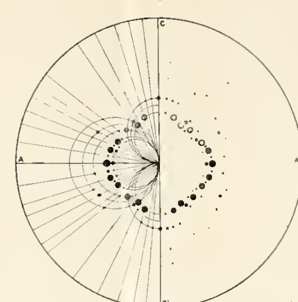


Fig. 13. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Benitoiet. Plaatje parallel aan $(\overline{12}\overline{1}0)$.



Fig. 3. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van Kaliumchroomaluin. Plaatje parallel (111).

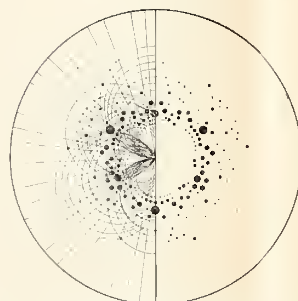


Fig. 4. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Toermalijn. Plaatje ⊥ c-as.

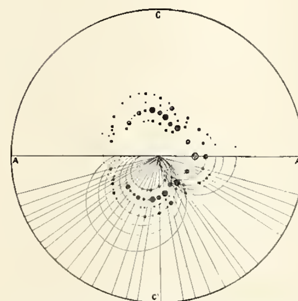


Fig. 7. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel (010).

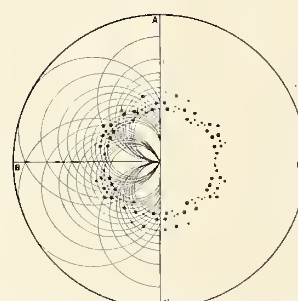


Fig. 8. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van rechtsdraaiend Natrium-Ammonium-Tartraat. Plaatje parallel (001).

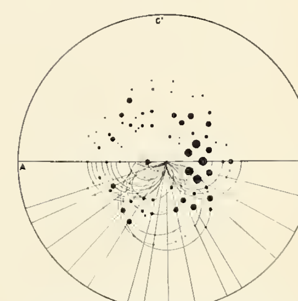


Fig. 11. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Hambergiet. Plaatje loodrecht op de c-as.

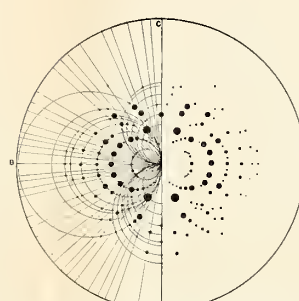


Fig. 12. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Benitoiet. Plaatje parallel aan $(10\overline{1}0)$.

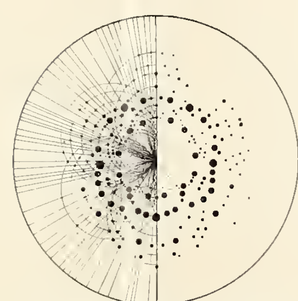


Fig. 14. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van den Benitoiet. Plaatje loodrecht op de c-as.

Natuurkunde. — De Heer HAGA doet, namens den Heer F. M. JAEGER, eene mededeeling: *„Over een Nieuw Verschijnsel bij de Buiging van Röntgenstralen in dubbelbrekende Kristallen."*

§ 1. Voor eenigen tijd hebben HAGA en JAEGER[1]) een en ander medegedeeld omtrent de buiging van de RÖNTGENstralen door den *cordiëriet,* van welken ons zeer fraaie, volkomen doorzichtige en homogene kristalplaatjes ten dienste stonden, welke parallel aan de drie pinakoïden: {100}, {010} en {001} geslepen waren. Bij die gelegenheid bleek het, dat bij dit, tot dusverre als rhombisch-bipyramidaal beschouwde mineraal, het RÖNTGENogram van het plaatje parallel aan {001} inderdaad twee onderling loodrechte symmetrievlakken en eene tweetallige as vertoonde, maar dat de beelden, welke bij doorstraling van de plaatjes, parallel {100} en {010} verkregen werden, slechts één vertikaal symmetrie-vlak bezaten.

Deze kombinatie van symmetrie-elementen is juist die, welke aan rhombisch-hemimorfe kristallen zou toekomen.

Het moet echter opgemerkt worden, dat deze bevinding in strijd is met de gevolgtrekkingen, welke men uit de theorie dezer verschijnselen, met betrekking tot de te verwachten symmetrie der RÖNTGENogrammen zou moeten maken.

De vraag, welke de symmetrie der RÖNTGENogrammen zal zijn, die aan kristallen van bepaalde symmetrie zullen toekomen, is vrij gemakkelijk te beantwoorden. Eene dergelijke beschouwing werd in 1913 het eerst geleverd door G. FRIEDEL[2]), die daarbij tot de slotsom kwam, dat onder *geene* omstandigheden zóódanige symmetrieën der kristallen in hunne RÖNTGENbeelden tot uiting kunnen komen, welke gekenmerkt zijn door het gemis van een symmetrie-centrum.

De redeneering van FRIEDEL komt in hoofdzaak op het volgende neer. Hij leidt het aan hemiëdrische en tetartoëdrische kristallen toekomende komplex van symmetrie-eigenschappen af uit die, welke voor de volvlakkige vormen kenmerkend zijn, en wel door onttrekking van bepaalde symmetrie-elementen aan de symmetrie-groepen dezer laatste, daarbij gebruik makende van het welbekende feit, dat in alle volvlakkige kristallen elk symmetrie-vlak korrespondeert met eene daarop loodrecht staande twee-tallige symmetrie-as. Dit laatste is zoo, omdat alle volvlakkige vormen een symmetrie-centrum bezitten, en zulk een symmetrie-centrum, gekombineerd, hetzij met een symmetrie-vlak, hetzij met eene eventallige symmetrie-as, steeds de aanwezigheid van

[1]) H. HAGA en F. M. JAEGER, deze Verslagen, **23**, 430, (1914).

[2]) G. FRIEDEL, Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, Paris **157**, 1533, (1913).

het andere der drie genoemde symmetrie-elementen noodzakelijk tengevolge moet hebben; zoodat in het geval, dat men een symmetrie-centrum en een symmetrie-vlak kombineert, daaruit steeds het bestaan van een op dat vlak loodrechte tweetallige as voortvloeit, en in het geval, dat het centrum met eene eventallige as wordt gekombineerd, steeds het bestaan van een op die as loodrecht staand symmetrie-vlak noodzakelijk wordt gemaakt.

Vat men nu alle hemiëdrische en tetartoëdrische kristallen op als polyëders, wier symmetrie-groepen aan gesloten deel-groepen van de symmetrie-groep der volvlakkige vormen beantwoorden, dan kan men die deel-groepen dus mathematisch uit de hoofdgroepen afleiden, door aan deze laatste bepaalde symmetrie-eigenschappen onttrokken te denken; daartegen is uit een groepentheoretisch oogpunt niets in te brengen, mits men zich slechts steeds voor oogen houdt, dat die hemiëdrische en tetartoëdrische kristalvormen natuurlijk *kristallogenetisch* met de volvlakkige niets te maken hebben.

Daar nu symmetrie-centrum, symmetrie-vlak en daarop loodrechte tweetallige as met elkaar steeds twee aan twee wederkeerig op de zooeven geschetste wijze verbonden zijn, zoo volgt daaruit, dat de afleiding der hemiëdrische en tetartoëdrische deel-groepen uit de holoëdrische alleen kan geschieden, door *gelijktijdige* onttrekking van *twee* hunner aan de symmetrie-groepen der volvlakkige vormen. Die onttrekking kan dus op drie wijzen geschieden:

a) Zoodat wegvallen: een of meer symmetrie-vlakken + symmetrie-centrum.

b) Zoodat wegvallen: een symmetrie-vlak + daarop loodrechte tweetallige as.

c) Zoodat een verdwijnen plaats heeft van eene twee-tallige as + symmetrie-centrum.

Wanneer nu in een kristal met de symmetrie-eigenschappen der volvlakkige vormen van eenig kristalsysteem, S_1 en S_2 twee wegens de symmetrie van het kristal aequivalente, afgebogen RÖNTGENstralen zijn, en laten die stralen niet alleen symmetrisch zijn ten opzichte van eenig symmetrie-vlak V, dan zijn zij het tegelijk ook ten opzichte van de op V loodrecht staande tweetallige symmetrie-as; bovendien zijn S_1 en S_2 ten opzichte van zich zelve steeds centrisch-symmetrisch, daar elk door de aetherbeweging aangedaan deeltje van het ruimte-net het middelpunt eener alzijdige sekundaire straling wordt.

Valt nu in den deelvlakkigen vorm van het systeem het symmetrie-centrum weg, dan blijft daarbij toch:

in geval *a*) de symmetrie van S_1 en S_2 ten opzichte der loodrechte eventallige as bestaan;

en in geval *c*) die ten opzichte van het symmetrie-vlak, dat loodrecht staat op de mèt het centrum tegelijk verdwijnende eventallige as. In deze beide gevallen blijft dus blijkbaar de symmetrie van het RÖNTGENogram onveranderd; zij is derhalve gelijk aan die der beelden, welke de holoëdrische kristallen van het systeem zouden vertoonen.

Daaruit volgt, dat alle meroëdrieën, welke op de sub *a*) en *c*) genoemde wijze kunnen worden afgeleid, RÖNTGENbeelden zullen leveren van dezelfde symmetrie als de korrespondeerende holoëdrische kristallen.

Slechts voor de op de sub *b*) genoemde wijze af te leiden meroëdrische kristallen, kan een RÖNTGENbeeld van andere symmetrie dan die, welke in het geval der holoëdrie optreedt, verwacht worden.

Tot de sub *a*) bedoelde symmetrie-klassen behooren alle *axiaal-symmetrische* kristallen; d. w. z. die van de elf klassen, welker vormen met hunne spiegelbeelden *niet* dekbaar zijn, en welke dus in de gedaante van *enantiomorfe* polyeders kunnen optreden. *Derhalve zullen alle rechts- en links draaiende antipoden identieke Röntgenogrammen moeten opleveren.*

Voorts behooren onder de sub *c*) afgeleide groepen, diegene, wier symmetrie beantwoordt aan die der *hemimorfe* kristallen; ook bij deze laatste zal dus het gemis van een symmetrie-centrum *niet* tot uiting kunnen komen.

Bij nadere beschouwing der zaak blijkt het, dat de eigenlijke oorzaak, waarom in de RÖNTGENbeelden nimmer de afwezigheid van het symmetrie-centrum in het kristal tot uitdrukking zal kunnen komen, dáárin te zoeken is, dat de opgewekte sekundaire straling zelf van centrisch-symmetrischen aard is, evenals die van het gewone licht. Ware dit *niet* zoo, dan zou de symmetrie der RÖNTGENogrammen in dezelfde 32 symmetrie-klassen onderscheiden kunnen worden, als zulks het geval is bij de, onder den invloed der polaire groeiingskrachten outstaande, polyëdrische begrenzingsvormen.

§ **2.** De vraag, die reeds sedert geruimen tijd gesteld kon worden, en die alleen langs experimenteelen weg te beantwoorden is, is nu juist: welke symmetrie zullen meroëdrische kristallen in hunne RÖNTGENogrammen weerspiegelen?

Inderdaad scheen het, alsof de tot dusverre verkregen ervaring geheel voor de juistheid der boven vermelde theoretische beschouwingen pleitte.

In het RÖNTGENbeeld [1]) der *zinkblende*: *ZnS*, welke hexakistetraëdrische symmetrie bezit, kan *geene* andere symmetrie, dan die welke aan hexakis-oktaëdrische kristallen toekomt, erkend worden.

---

[1]) LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING, Bayr. Ak. der Wiss. München, 303, (1912).

Daarentegen is er wel eene andere symmetrie erkenbaar in het geval van den *pyriet*[1]): FeS_2 welke tot de duakisdodekaëdrische klasse behoort, en die dus een symmetrie-centrum bezit.

De rechts- en linksdraaiende kristallen van *natriumchloraat* $NaClO_3$ werden doorstraald, en leverden *identieke* RÖNTGEN-beelden (Plaat I, fig. 1 en 2), welke, als de kristallen telkens loodrecht op een kubusvlak {100} doorstraald worden, schijnbaar dezelfde symmetrie bezitten als de beelden van den pyriet, gelijk ook EWALD en FRIEDRICH[2]) vonden. Men kan er zich licht van overtuigen, dat eenzelfde kristal (een rechtsdraaiend), loodrecht op *elk* der kubusvlakken doorstraald, steeds hetzelfde beeld leverde, hetwelk ook met dat van een linksdraaiend kristal onder diezelfde omstandigheden geheel en al overeenkomt. Het gemis van het symmetrie-centrum is hier *niet* te konstateeren, zoodat de twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken, die in het geval van den pyriet in de kristallen aan te wijzen zijn, hier in het RÖNTGEN-beeld verschijnen wegens de superpositie van het symmetrie-centrum der straling op de aan het kristal toekomende symmetrie, welke toch alleen door de aanwezigheid van drie onderling loodrechte tweetallige assen gekenmerkt is[1]).

Volgens FRIEDEL geven platen parallel {0001} uit rechts- en linksdraaiend kwarts gesneden, identieke RÖNTGEN-beelden. Evenzoo gaven de kristallen van rechts- en linksdraaiend *luteo-triaethyleendiamine-kobaltibromide*: $\{Co(Aein)_3\}Br_3 + 2H_2O$, hetwelk tetragonaal[3]) kristalliseert, identieke, en door symmetrie-vlakken gekenmerkte RÖNTGEN-beelden.

Daarentegen werd bij de neutrale *aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen*[4]) welke hexagonaal-bipyramidaal kristalliseeren, de pyramidale hemiëdrie in het RÖNTGEN-beeld duidelijk uitgesproken gevonden, wat eveneens met de eischen der theorie in overeenstemming is.

Verdere toetsing der theorie aan de ervaring werd nu tenslotte

---

[1]) Het is opmerkelijk, dat de vlekken hier *niet ovaal* doch *rechthoekig* van vorm zijn; een feit, dat niet op de door BRAGG aangegeven wijze uit het niet-parallel-zijn der invallende straling kan verklaard worden. Dergelijke verschijnselen hebben wij ook bij enkele andere kristallen waargenomen, o.a. bij den *sylvien* loodrecht op eene drietallige as. Ook bij *sylvien* ⊥ viertallige as komt dit voor; bovendien straalt daar de centrale vlek merkwaardigerwijze in een achtstralige figuur uit, welker takken parallel aan de vlakken van het rhombendodekaëder verloopen.

[2]) EWALD und FRIEDRICH, Ann. der Phys. (4), **44**, 1183 (1914); zie ook: FRIEDRICH, Deutsche Naturforscher und Ärztetag, Wien, (1913); BRAGG, Proc. R. Soc London, **89** A, 477, (1914).

[3]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, April (1915).

[4]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, **22**, 1188, (1914); Receuil des Trav. des Chim. des Pays-Bas et de la Belgique, T. **33**, 343, (1914).

slechts mogelijk, door de fraaie RÖNTGENogrammen, welke in het Natuurkundig Laboratorium alhier door mijn vriend en collega HAGA welwillend aan daarvoor uitgekozen materiaal voor mij opgenomen zijn. Zonder zijne hulp en toewijding zou dit onderzoek dan ook geheel onmogelijk zijn geweest; redenen te over, om hem ook hièr nogmaals mijn hartelijken dank te betuigen.

Ook bij deze opnamen werd het versterkingsscherm „Eresco" gebruikt.

In fig. 1 van Plaat IV wordt het beeld van den *apatiet* $Ca_5Cl(PO_4)_2$ weergegeven, en wel in stereografische projektie. Het plaatje was loodrecht op de c-as gesneden, en leverde een zeer fraai fotografisch beeld, dat op Plaat I in fig. 3 is weergegeven.[1]) De aanwezigheid der zestallige hoofd-as, daarentegen de afwezigheid van alle vertikale symmetrie-vlakken, is terstond erkenbaar.

§ **3.** Om verdere gegevens van dezen aard te verkrijgen, werden uit kristallen van *ferriammoniumaluin*: $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 : 24H_2O$, en van *kaliumchroomaluin*: $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, plaatjes parallel aan een oktaëdervlak geslepen.

De bij doorstraling verkregene RÖNTGENbeelden, zijn op Plaat IV in fig. 2 en 3, in stereografische projektie weergegeven. Duidelijk blijkt daaruit, dat deze beelden *alleen* eene drie-tallige as bezitten, maar *geene* symmetrie-vlakken. Dit is in overeenstemming met de theorie: immers de aluinen zijn, evenals de pyriet, duakisdodekaedrisch, en zullen dus, volgens de gegeven beschouwingen hunne hemiëdrie in het RÖNTGEN-beeld eventueel kunnen verraden. Daar de kristallen echter geen andere symmetrie-vlakken meer bezitten dan die, welke parallel zijn aan de kubusvlakken, zoo vertoont het beeld, loodrecht op eene drie-tallige as, ook inderdaad geene andere symmetrie-eigenschappen meer, dan die welke uit de aanwezigheid der enkele drietallige as voortvloeien.

Wij vinden dus, zoover thans de ervaring reikt, de verschijnselen i.c. bij kristallen van het *reguläire* systeem in alle gevallen in overeenstemming met wat op grond der theorie mocht verwacht worden. In verband daarmede, kan thans met beslistheid gezegd worden, dat de besluiten, destijds door HAGA en JAEGER uit hunne proefnemingen[2]) met den *boraciet* boven en beneden 400° C. getrokken, *volkomen juist* blijken te zijn.

[1]) Voor alle deze figuren is d de dikte van het kristalplaatje, en A de afstand van het voorvlak daarvan tot de gevoelige laag der fotografische plaat. De stereografische projektie is geconstrueerd voor een afstand van oogpunt en projectie-vlak, van 75 m.M. middellijn.

[2]) H. HAGA en F. M. JAEGER, deze Verslagen, **22**, 725, (1914).

Daar toch de boraciet bij kamertemperatuur, — *wanneer* hij inderdaad regulair ware, — hexakis-tetraëdrisch zou moeten zijn, zoo zou de symmetrie van zijn RÖNTGENbeeld aan dat van de zinkblende gelijk moeten zijn; d.w.z. zij zou identiek moeten zijn met die, welke het beeld vertoont dat boven 400° verkregen werd. Echter bezit het door ons bij lagere temperatuur verkregen beeld twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken en eene tweetallige as: het kan dus slechts òf aan een rhombisch kristal, òf aan een duakisdodekaëdrisch, resp. aan een tetraëdrisch-pentagoondodekaëdrisch kristal beantwoorden. De laatste symmetrieën echter zijn, op grond van de vorm-ontwikkeling van den boraciet, geheel en al uitgesloten; er blijft dus niets anders over, dan de symmetrie van het bij kamertemperatuur verkregene RÖNTGENbeeld op rekening der *rhombische* molekuulstruktuur te zetten, waarmede ook de optische tweeassigheid der lamellen in volkomen harmonie is. Er is derhalve geen twijfel meer mogelijk, of de innerlijke symmetrie-verandering van den boraciet, bij verhitting boven 400° C., is door ons bij die gelegenheid afdoende aangetoond.

§ 4. Wanneer wij voorloopig van de gevallen der komplex gebouwde, pseudosymmetrische (mimetische) kristallen, welke tot dusverre onderzocht werden, afzien, dan heeft het den schijn, alsof in *alle* gevallen, waar met regulaire of optisch-éénassige kristallen gearbeid werd, de resultaten der proefneming volledig in overeenstemming zijn met de gevolgtrekkingen, tot welke de thans erkende theorie van het verschijnsel noodzakelijkerwijze voeren moet.[1])

Het geval van den rhombischen *cordieriet* echter, is nu daarmede in flagrante tegenspraak: immers uit de theorie volgt onmiddellijk, dat *de kristallen van alle drie de klassen van het rhombische stelsel Röntgenogrammen zullen moeten leveren, wier symmetrie met die van de holoëdrische vormen overeenstemt.* Derhalve zullen plaatjes, welke aan de drie pinakoïden {100}, {010} en {001} parallel gaan, steeds beelden moeten opleveren, welke symmetrisch zijn naar twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken; de doorsnede daarvan, d.w.z. de normaal op de fotografische plaat, zal dus tevens in al die gevallen eene tweetallige symmetrie-as moeten zijn.

Ook al ware dus de *cordiëriet* werkelijk hemimorf, dan nòg zou zich die hemimorfie nimmer op de door ons destijds waargenomen

---

[1]) Wat de optisch-eenassige betreft, zoo hebben wij op dit oogenblik reeds eene aanwijzing, dat ook dáár, wanneer de doorstraling loodrecht op de optische as plaats heeft, de feiten anders zijn, dan de theorie zou doen vermoeden.

wijze in de RÖNTGENogrammen hebben kunnen openbaren! En toch kan niemand eraan twijfelen, dat in de RÖNTGENbeelden van plaatjes, parallel aan {100} en {010}, er slechts één enkel vertikaal symmetrievlak aanwezig is. Er moet derhalve eenige nog onbekende oorzaak zijn, welke maakt, dat de symmetrie-vlakken i.c. verdwenen zijn. Zoolang dit geval nu op zich zelf stond, kon nog aan eenige toevalligheid hierbij gedacht worden.

Het volgende echter moet nu tot de overtuiging voeren, dat ons de bovenvermelde theoretische beschouwingen geheel en al in den steek laten, zoodra de verschijnselen bestudeerd worden in optisch-tweeassige kristallen, in plaats van in enkelbrekende of in éénassige kristallen, wanneer deze parallel aan hunne optische as doorstraald worden.

Van welken aard deze afwijkingen zijn, moge uit het volgende blijken; echter is het noodig, om in verband hiermede eerst nog even te spreken over enkele RÖNTGENogrammen van optisch-éénassige kristallen, van welke plaatjes loodrecht op de optische as onderzocht werden.

De *toermalijn* is ditrigonaal-pyramidaal; het RÖNTGENbeeld moet volgens de theorie dus dezelfde symmetrie vertoonen als dat van den calciet, die ditrigonaal-skalenoëdrisch is; evenzoo zal ook het beeld van den sterk rechtsdraaienden cinnaber: *HgS*, welke trigonaal-trapezoëdrisch is, diezelfde symmetrie moeten vertoonen.

Werkelijk kan uit de fig. 4 en 5 op Plaat IV, — welke de betreffende RÖNTGEN-beelden, die verkregen zijn met plaatjes, loodrecht op de optische as gesneden, in stereografische projektie weergeven, — blijken, dat deze beelden, behalve de drietallige hoofd-as, nog drie vertikale symmetrie-vlakken bezitten, en dat zij dus werkelijk dezelfde symmetrie in het RÖNTGENbeeld vertoonen als de calciet. Het beeld voor rechts- en linksdraaienden cinnaber, loodrecht op de basis doorstraald, moet dus inderdaad weer identiek zijn. Op Plaat I is in fig. 4 de oorspronkelijke fotografie van den toermalijn weergegeven. Of plaatjes dezer mineralen, evenwijdig aan $\{10\bar{1}0\}$ gesneden, ook werkelijk de aanwezigheid van eene tweetallige as in hun RÖNTGENbeeld zullen vertoonen, zooals de theorie dat eischt, zal nader onderzoek nog moeten leeren [1]). In elk geval is dus, bij doorstraling van deze kristallen in eene richting, waarin zij *optisch-isotroop* zijn, tot dusverre niets gebleken van een afwijking tusschen ervaring en theorie.

---

1) Zie de noot op pag. 1212.

§ 5. Geheel anders echter wordt nu de zaak, zoodra men met optisch-tweeassige kristallen te doen krijgt, d.w.z. met zulke, welke in *alle* richtingen dubbelbrekend zijn, en wier aether-anisotropie zich dus in alle richtingen kenbaar maakt.

Om de eenvoudigste voorbeelden het eerst te nemen, werd begonnen met *rhombische* kristallen. Daaruit werden plaatjes geslepen, welke nauwkeurig parallel aan de drie pinakoïden {100}, {010} en {001} waren. Het was dus te verwachten, dat elk der drie beelden symmetrisch zou zijn naar twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken, terwijl de normaal op de plaat eene tweetallige as zou zijn.

Vooreerst werd het onderzoek verricht met plaatjes uit een fraai, waterhelder kristal van het rechtsdraaiende *natrium-ammonium-tartraat*: $Na(NH_4)C_4H_4O_6 + 4\ H_2O$. De kristallografische metingen waren in volkomen overeenstemming met die van Rammelsberg: het zout is rhombisch-bisphenoïdisch, en heeft dus als symmetrie-elementen alleen drie onderling loodrechte, tweetallige assen, maar noch eenig symmetrie-vlak, noch een symmetrie-centrum.

In fig. 6, 7 en 8 op Plaat IV zijn de stereografische projektie's der verkregen Röntgenogrammen weergegeven; op Plaat II zijn in fig. 5 en 6 bovendien de oorspronkelijke fotografieën weergegeven voor de plaatjes parallel aan {010} en {100}.

Ondanks een expositie-duur van drie uren nl., waren de indrukken op de fotografische plaat in het geval van het plaatje, evenwijdig aan {001} uiterst zwak; daarbij lagen de vlekken zeer ver van het centrum der plaat, waarmede ten deele de geringe intensiteit der vlekken in verband kan staan.

Toch was de symmetrie (zie fig. 8) naar twee onderling loodrechte vlakken op dit beeld duidelijk te erkennen. Hetzelfde feit, dat in éene der drie hoofdrichtingen de doorstraling zoo opvallend zwakker effekt heeft, dan in de beide andere, zullen wij ook in andere gevallen, bijv. bij den hambergiet, (zie beneden) opnieuw kunnen konstateeren.

Terstond moet het opvallen, dat het resultaat in allen deele met de eischen der theorie in tegenspraak is!

De projektie, (fig. 7) van het beeld, dat verkregen werd bij doorstraling volgens de *b*-as (plaatje parallel {010}), bezit slechts één enkel symmetrievlak: er is dus geene tweetallige as, en evenmin een symmetrie-centrum aanwezig. Het symmetrie-vlak i.c. is parallel aan {001}. Het optische assenvlak van het kristal is evenwijdig aan {100}, terwijl de *c*-as eerste bissectrix is, en van negatief karakter. Op de foto worden dus blijkbaar alle overeenkomstige punten gemist, welke in richtingen parallel de *a*-as zouden liggen; d. w. z. parallel aan de richting van de *kleinere* aether-elasticiteit.

De figuur, welke met het beeld van een plaatje, parallel aan {100} overeenkomt, (fig. 6), bezit eveneens slechts één enkel symmetrievlak; ditmaal echter is juist {001} als zoodanig verdwenen, en {110} behouden. De vlekken, die in richtingen, evenwijdig aan de *c*-as gelegen zouden zijn, komen dus hier niet of slechts ten deele in de foto tot uitdrukking: zij zouden dus thans in de richting van *grootere* aether-elasticiteit gelegen zijn.

Daarentegen vertoont het beeld van een plaatje loodrecht op de *c*-as (fig. 8) twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken en eene tweetallige as, en bovendien de reeds vermelde, opvallend zwakke intensiteit der vlekken.

In dit verband kan tevens opgemerkt worden, dat de hier gevonden kombinatie van symmetrie-eigenschappen bij de drie RÖNTGEN-beelden, voor de kristallen zelve geometrisch-*onmogelijk* is. Dit geval is dus nog sprekender dan dat van den cordiëriet; het verschijnsel kàn hier dus in geen geval berusten op eenige bijzondere symmetrie van de kristallen, doch er moet eene bijzondere oorzaak zijn, welke het gedeeltelijke wegvallen van symmetrie-vlakken in sommige der beelden ten gevolge heeft.

§ **6.** Als tweede voorbeeld hebben wij de RÖNTGENogrammen gereproduceerd, welke op analoge wijze werden verkregen bij den *hambergiet.*

De keuze van dit zeldzame mineraal, afkomstig van *Helgaråen, Langesundford* in *Noorwegen*, geschiedde met het oog op de chemische samenstelling: $Be_2(OH)BO_3$; de verbinding is uit de lichtere elementen van het periodiek systeem saamgesteld, wier atoomgewichten alle kleiner zijn dan 20. De hambergiet is rhombisch; zijne parameterverhouding is: $a:b:c = 0.7988:1:0.7267$. De kristallen waren glashelder en prachtig homogeen; zij vertoonden de vormen {110}, {100}, {010} en {011}, en bezaten prismatischen habitus. Eene volkomen splijtbaarheid bestaat volgens {010}, eene zeer goede volgens {100}. De kristallen zijn bijzonder sterk dubbelbrekend; de dubbelbreking bedraagt cirka: 0.072. Het optisch assenvlak is parallel aan {010}; de eerste bissectrix, welke positief karakter heeft, valt samen met de vertikaal-as De dispersie om de eerste middellijn is slechts zwak, met $\rho < v$.

In fig. 9, 10 en 11 van Plaat IV zijn de stereografische projektie's der RÖNTGENbeelden weergegeven. Loodrecht op de *c*-as was het beeld, ook na $3\frac{1}{4}$ uur expositie, nog zeer flauw; in de beide andere hoofdrichtingen echter, zelfs bij korteren expositie-duur zeer scherp.

In fig. 7, 8 op Plaat II, en fig. 9 op Plaat III zijn bovendien de oorspronkelijke fotografieën gereproduceerd.

De plaat, loodrecht op de *c*-as (fig. 11) vertoont inderdaad de twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken, alsmede de tweetallige as: in de richting der *a*-as (// vlak (010)) is de opeenhooping der buigingsvlekken het sterkst, maar toch nog gering in verhouding tot de zeer talrijke en intensieve vlekken der beide andere beelden.

Ook loodrecht op de *a*-as (fig. 9) is de geeischte symmetrie van het Röntgen-beeld onmiskenbaar voorhanden; hier liggen de dichtbezette cirkels in de richting der *c*-as (// vlak (010)).

De foto verkregen met behulp van een plaatje loodrecht op de *b*-as vertoont nu echter niet meer dan één enkel symmetrie-vlak, en wel dat parallel aan het vlak (001). Het is duidelijk, dat ook dit tot eene kombinatie van symmetrie-elementen voert, welke kristallonomisch geheel en al tot de onmogelijkheden behoort, en de eenige verklaring, welke hier weder gegeven kan worden is deze: dat het tweede symmetrie-vlak, (dus parallel aan (100)), om de een of andere reden is *weggevallen*. Het beeld in fig. 11 bewijst, dat dit symmetrievlak dáár wel tot uitdrukking komt; voor eene doorstraling in de richting van de optische normaal echter, dus loodrecht op de beide richtingen van grootste en kleinste aether-elasticiteit, komen de vlekken, welke in de richting der grootste elasticiteits-as zouden liggen, blijkbaar *niet* of slechts ten deele in de fotografie tot uitdrukking.

In het geval van den cordiëriet werden bij de beelden van plaatjes, die parallel aan {100} en {010} geslepen waren, alleen de vertikale symmetrie-vlakken gevonden. Bij den cordiëriet is {100} het optische assenvlak; de *c*-as is eerste middellijn, en van negatief karakter. Echter is de cordiëriet een zwak dubbelbrekend mineraal (cirka: 0.010) en de aether-elasticiteit in de richting van *a*- en *b*-as is dus dáár slechts weinig verschillend. Op beide pinakoïden, die zich dus in optischen zin tegenover de *c*-as op bijna gelijke wijze verhouden, vallen de symmetrievlakken weg parallel {001}; d. w. z. de punten, welke in de richting der *grootste* aether-elasticiteit zouden zijn gelegen, komen ook dáár *niet* tot uitdrukking, evenmin als in het geval van den hambergiet.

§ **7.** Ten slotte willen wij hier nog de eigenaardigheden vermelden, die wij gevonden hebben bij de studie van den *benitoiet*. Dit fraaie, als edelsteen gebezigde mineraal, welks samenstelling $BaTiSi_3O_9$ is, is in mineralogisch opzicht van belang, omdat het als een vertegenwoordiger der trigonaal-bipyramidale, of met meer recht, van de ditrigonaal-bipyramidale klasse gegolden heeft.

De eerste meening is geuit door Rogers[1]), de laatste door Palache[2]), welke als bewijs voor zijne opvatting het optreden van den vorm $\{22\bar{4}1\}$ bij vele kristallen aanvoert. Later werd door Ježek[3]) waarschijnlijk gemaakt, dat de drietallige as polair is, en vele benitoïetkristallen tweelingen naar de basis $\{0001\}$ zouden zijn, de benitoiet zou volgens dezen auteur dus ditrigonaal-pyramidaal zijn.

Blijkbaar is het dus nog eene open vraag, welke de eigenlijke symmetrie van dit merkwaardige, door zijn enorm sterk dichroïsme gekenmerkt mineraal is; vandaar de keuze van dit objekt voor deze studiën over de buiging der Röntgenstraling.

Ten dienste stonden ons zeer fraaie, violette kristallen van *San Benito County* in *Californië*, waar de benitoiet nevens natrolieth en neptuniet voorkomt. Zij waren afgeplat volgens $\{0001\}$, en vertoonden de kombinatie der vormen $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ en $\{01\bar{1}0\}$. Uit een fraai, homogeen kristal werden drie plaatjes geslepen: een parallel aan $\{0001\}$, een parallel aan $\{10\bar{1}0\}$, en een parallel aan $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$.

Het optische onderzoek van het plaatje, loodrecht op de trigonale as geslepen, leerde al dadelijk, dat de kristallen slechts *pseudo*-trigonale symmetrie bezaten, en in werkelijkheid niet optisch-éénassig, maar optisch-tweeassig waren, met zeer kleinen assenhoek, en met een positief karakter van de eerste middellijn, welke met de *c*-as samenvalt. In geen enkelen stand was het plaatje tusschen gekruiste nicols geheel en al duister.

De interferentie-figuur vertoonde bij het ronddraaien van de mikroskooptafel telkens eene vervorming van haar centrale gedeelte, en een duidelijken lemniscaatvorm der binnenste ringen, zoowel als eene splitsing van het donkere kruis in twee takken eener hyperbool; het assenvlak staat blijkbaar loodrecht op $\{10\bar{1}0\}$, met de *c*-as als eerste bissectrix. De dubbelbreking is sterk; lokaal komen in de basische sneden ook storingen voor, welke tot het vermoeden voeren, dat de benitoiet een *mimetisch* mineraal is, en uit onder 120° ten opzichte van elkaar gedraaide lamellaire vergroeiingen bestaat van waarschijnlijk monokliene of rhombisch-hemimorfe symmetrie.

Ook de plaatjes parallel $\{10\bar{1}0\}$ en $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ verraadden deze lamellaire struktuur in meerdere of mindere mate: het plaatje parallel $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$

---

[1]) Rogers, Science, **28**, 676, (1908).

[2]) Palache, Amer. Journ. of Science, **27**, 398, (1909).

[3]) Ježek, Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Bohème, Prague (1909). Verg. over den benitoiet ook: Louderback. Publ. of Calif. Univ. **5**, 9, 149, (1907): Kraus, Science **27**, 696, 710, (1908).

vertoonde duidelijk eene zoodanige struktuur uit twee lamellenstelsels bestaande, welke een hoek van cirka 53° met de c-as maakten, terwijl ook eene onregelmatige verdeeling in velden van ongelijke kleur en dichroisme, in enkele gevallen kon worden waargenomen.

De stof is buitengewoon sterk dichroïtisch: voor trillingen in de richting der c-as is het kristal donkerblauw, voor zulke loodrecht daarop bijna kleurloos, met een zwakke tint naar het lila.

De splijtbaarheid heeft een zeer onvolkomen karakter, en gaat parallel aan $\{10\bar{1}1\}$; volgens de metingen is voor het pseudo-trigonale komplex $a : c = 1 : 0.7319$.

In fig. 12, 13 en 14 van Plaat IV zijn de stereografische projektie's weergegeven der uiterst fraaie en scherpe RÖNTGENogrammen, welke wij bij onze proefnemingen verkregen, en die op Plaat III bovendien nog in de figuren 10, 11 en 12 zijn gereproduceerd.

Het plaatje, loodrecht op de c-as (fig. 14) levert een RÖNTGENogram, hetwelk blijkbaar, ondanks den onmiskenbaren trigonalen aanleg, toch niet meer dan één enkel symmetrievlak bezit, en wel parallel aan $\{10\bar{1}0\}$. In overeenstemming daarmede is er in het beeld van fig. 13, hetwelk met een plaatje, loodrecht op $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ verkregen werd, ook een vertikaal symmetrie-vlak aanwezig. Of er in het fotografische beeld van dit laatste (fig. 10 Plaat III) ook een horizontaal symmetrie-vlak aanwezig is, kan twijfelachtig schijnen: een zéér gering, doch duidelijk verschil in de intensiteit der vlekken is er bemerkbaar aan de uiteinden der vertikale as. Het is de vraag, of dit op eene reëele, en dan vrij zwakke polariteit der c-as zou kunnen wijzen, of wel als een fotografische storing door eene geringe afwijking der normale orienteering van het plaatje veroorzaakt, aan te zien zou zijn. In het beeld van fig. 9 echter, hetwelk bij doorstraling loodrecht op $\{10\bar{1}0\}$ verkregen werd, is de polariteit der c-as in het beeld veel duidelijker zichtbaar, niet alleen in de intensiteit, maar ook in de groepeering der vlekken; zij is daarom ook in de projektie (fig. 12 op Plaat III) tot uidrukking gebracht.

Nochtans is, of men nu de polariteit der c-as wil erkennen of niet, deze kombinatie van symmetrie-elementen in elk geval eene geometrisch *on*mogelijke: neemt men de c-as als polair aan, dan zou fig. 14 naar twee loodrechte vlakken symmetrisch moeten zijn; en neemt men de c-as als niet-polair, dan zou hetzelfde voor die figuur moeten gelden.

In *elk* geval is er dus in fig. 14 weer één symmetrie-vlak verdwenen, en ook hièr is geene andere verklaring mogelijk, dan de onderstelling, dat alle vlekken die in de richting der ribbe (0001) : $(10\bar{1}0)$

zonden gelegen zijn, op eene andere wijze niet of slechts gedeeltelijk tot uitdrukking zijn kunnen komen. De ware symmetrie van het mimetische lamellen-komplex blijft vooralsnog dus bij dit alles buiten beschouwing; maar op te merken is toch, dat als in het beeld van {10$\bar{1}$0} inderdaad {0001} als symmetrie-vlak ontbreekt (fig. 12), men ook in dit geval staat voor eene geometrisch-onmogelijke kombinatie van symmetrie-eigenschappen, evenals in de vorige gevallen.

§ **8.** *Wij staan hier dus voor het uiterst merkwaardige verschijnsel dat bij de in alle richtingen dubbelbrekende kristallen, in tegenstelling van de enkelbrekende of éénassige, doorstraald evenwijdig aan de optische as, bepaalde, volgens de* LAUE-BRAGG'*sche theorieën te verwachten symmetrie-elementen, in de* RÖNTGEN*ogrammen verdwijnen.* Daardoor wordt dan in het volledige stel van RÖNTGENbeelden voor eenzelfde kristal een komplex van symmetrie-eigenschappen voor oogen gevoerd, dat meestal geometrisch-*on*mogelijk is, en dus ook geenszins een beeld van de eigen symmetrie van het kristal kan zijn. Voor zooverre onze ervaring thans nog reikt, en als wij het zeer gekompliceerde geval van den mimetischen benitoiet voorloopig nog buiten beschouwing laten, geschiedde dat wegvallen in twee gevallen in die beelden, welke verkregen worden bij doorstraling volgens den optischen normaal: m. a. w. het onderdrukken van de vlekken geschiedde daar in het vlak, waarin de verschillen in aether-elasticiteit in de beide hoofdrichtingen van het plaatje *zoo groot mogelijk* zijn. Bij het *natrium-ammonium-tartraat* geschiedde het voor plaatjes, welke òf evenwijdig aan het optische assenvlak, òf loodrecht op de tweede bissectrix waren, dus voor vlakken in de richtingen van *grootste* en van *kleinste* aether-elasticiteit. Tot dusverre werd nog niet waargenomen, dat de vlekken verdwenen waren in de richting van den optischen normaal, dus in die der *middelste* elasticiteit [1]).

Men zou geneigd kunnen zijn, om, in verband met de omstandigheid dat de kristallen bij welke het genoemde verschijnsel gevonden werd, juist diè zijn, in welke zich de optische anisotropie in *alle* richtingen openbaart, eene verklaring te zoeken in dien zin, dat men eenigen toestand van polarisatie der sekundaire straling ging onderstellen, welke dan wellicht op eenigszins analoge wijze als bij de gewone lichtverschijnselen, ten slotte in eene ongelijkwaardigheid van onderling loodrechte richtingen hare uitdrukking zou vinden.

[1]) Het geval van het tartaat heeft in zooverre nog eenige analogie met dat van den cordiëriet, dat ook hier de elasticiteiten in de richtingen der a-, en der b-as veel minder onderling verschillen, dan ieder hunner in vergelijking met die in de richting der c-as.

Of wel, men zoude zijne toevlucht kunnen nemen tot de onderstelling eener ongelijkheid der bewegingen der door de straling getroffen deeltjes in drie onderling loodrechte richtingen [1]) en de gevolgen van eene zoodanige onderstelling kunnen onderzoeken voor het tot stand komen van de vlekken op de fotografische plaat.

Hoe het zij, eene afdoende verklaring voor het hier waargenomen verschijnsel kan op dit oogenblik nog *niet* gegeven worden. In elk geval blijkt uit deze resultaten duidelijk, *dat in de tot dusverre aanvaarde theorie der buigingsverschijnselen van* RÖNTGEN*stralen in kristallen, nog een bepaald moment ontbreekt, waardoor die theorie zich nog alleen met de ervaring dekt in zulke gevallen, waarin men met isotrope kristallen te doen heeft, of met zoodanige, waarbij de doorstraling geschiedt in eene richting, waarin zich het kristal als optisch-isotroop gedraagt.*

Alleen in deze laatste gevallen verschijnen de feiten als in overeenstemming met alle gevolgtrekkingen der theoretische deduktie.

Zoolang echter die theorie niet bij machte is, om te doen inzien, wáárom de aan tweeassige kristallen waargenomen feiten zich niet met haar in overeenstemming laten brengen, kan zij niet als eene afdoende verklaring van de buigingsverschijnselen in kristallen gelden.

Groningen, 15 Maart, 1915.

Natuurkundige en Anorganisch-Chemische
Laboratoria der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN, doet, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN, eene mededeeling over: „*De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van Allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek.*" IV.

De noodzakelijkheid van de herziening der gegevens der thermochemie I.

1. Nu uit onze onderzoekingen en die onzer medewerkers is gebleken, dat de metalen metastabiele systemen zijn tengevolge van het feit, dat daarin verschillende allotrope vormen gelijktijdig aanwezig kunnen zijn, mogen hier eenige gevolgtrekkingen worden besproken, die voor de thermochemie van belang kunnen worden geacht.

---

[1]) Opgemerkt moge hier worden, dat deze laatste onderstelling wellicht ook tot eenige verklaring zou kunnen voeren van de vroeger waargenomen *on*gelijke verhoudingen $\varkappa$ in de wet van FRANTZ en WIEDEMANN in de verschillende hoofdrichtingen der kristallen van bismuth en haematiet. (Verg. F. M. JAEGER, deze Verslagen **15**. 27, 89. (1907).

a. Reaktiewarmten.

2. Het warmte-effekt, dat optreedt, wanneer een bepaalde gewichtshoeveelheid van een metaal zich met andere stoffen verbindt, zal een funktie zijn der thermische voorgeschiedenis van het metaal. Immers, de hoeveelheden der α-, β-, γ-, ... modifikatie hangen van die voorgeschiedenis af.

3. Zoo zal, om een enkel voorbeeld te noemen, een bepaalde gewichtshoeveelheid chemisch zuiver kadmium, dat uit het gesmolten metaal is ontstaan en die wij met het symbool M_1 zullen aanduiden, een ander warmte-effekt geven, wanneer het zich met een tweede stof verbindt, dan dezelfde hoeveelheid kadmium, die door elektrolyse van een kadmiumzout-oplossing bij gewone temperatuur is bereid (M_2). Terwijl in M_1 onbekende hoeveelheden α-, β-, γ-kadmium gelijktijdig aanwezig zijn, bestaat M_2 uit zuiver γ-kadmium. Verder weten wij thans, dat de overgangswarmte (per gramatoom) γ-kadmium $\rightarrow$ α-kadmium bij 18° C. 739 gramkalorieën bedraagt.[1])

Lost men bv. gelijke hoeveelheden M_1 resp. M_2 bij 18° in gelijke hoeveelheden $HCl \cdot 200\, H_2O$ op, dan zal het warmte-effekt, dat die reaktie begeleidt, voor M_2 in maximo 739 gramkalorieën per gramatoom meer bedragen, dan voor M_2. Zulks zal het geval zijn, als M_1 geheel uit α-kadmium bestaat. Zijn β- en γ-kadmium gelijktijdig met het α-metaal aanwezig (dit is het algemeene geval), dan zal het verschil minder dan 739 gramkalorieën per gramatoom bedragen.

4. Nu hebben Th. W. Richards en Burgess[2]) gevonden, dat de reaktiewarmte tusschen kadmium, dat bij gewone temperatuur langs galvanischen weg was bereid (dus γ-kadmium) en $HCl \cdot 200\, H_2O$ bij 20° C. 17200 gramkalorieën per gramatoom kadmium bedraagt. De maximale fout zou dus in dit geval 4.3 °/₀ bedragen. Maar zelfs indien zij slechts een kleine fraktie van deze waarde bereikte, zou zij de experimenteele fouten, die slechts enkele tienden procent bedragen, nog ver overtreffen, m. a. w. bij de nauwkeurigheid, die men heden bij dergelijke kalorimetrische metingen kan bereiken, behoort op de aanwezigheid der verschillende modifikaties te worden gelet. De tot dusverre bepaalde reaktiewarmten der metalen, bij welker meting met die aanwezigheid rekening niet kon worden gehouden, zijn dus geheel *toevallige* waarden.

---

1) Verslagen **23**, 1015 (1915).

2) Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 431, 1176 (1910).

5. Zulks is dan ook het geval met de cijfers, die JULIUS THOMSEN voor de reaktiewarmte tusschen kadmium en oplossingen van HCl in water heeft gegeven, daar hij het metaal in „Plattenform" heeft gebruikt [1]), een vorm, waarin onbekende hoeveelheden van het α-, β-, en γ-kadmium aanwezig zijn geweest [2]).

6. Hetgeen hier voor het kadmium is betoogd, geldt volgens onze onderzoekingen evenceens voor de andere metalen.

7. Alle kalorische cijfers, die met behulp der genoemde, foutief bepaalde, reaktiewarmten zijn berekend, zijn dus met dezelfde fout behept: zij zijn geheel toevallige waarden.

8. Ook de reeds boven aangehaalde metingen van TH. W. RICHARDS en BURGESS, die later gedeeltelijk door E. E. SOMERMEIER [3]) zijn herhaald, bevatten duidelijke aanwijzingen, dat de thermische voorgeschiedenis hier een rol speelt. Daar hunne resultaten intusschen niet streng vergelijkbaar zijn, moge van een nadere bespreking van hun getallenmateriaal worden afgezien.

9. De ware reaktiewarmten der metalen, grootheden, die te allen tijde scherp gedefinieerd en bijgevolg reproduceerbaar zijn, kent men dus tot heden niet: zij behooren met behulp der zuivere α-, β-, γ-, . . . modifikaties der metalen te worden bepaald.

b. Latente smeltwarmte.

10. Het feit, dat een gesmolten metaal bij den overgang in den vasten toestand bij temperaturen, die min of meer van de smelttemperatuur zijn verwijderd, in verschillende allotrope vormen zal kunnen stollen, terwijl die vormen tijdelijk naast elkaar kunnen blijven bestaan, doet het vermoeden rijzen, dat verschillende waarnemers voor de latente smeltwarmte van een zelfde (chemisch zuiver) metaal verschillende waarden zullen moeten vinden. Die waarden zullen afhankelijk zijn van de thermische geschiedenis, die het onderzochte materiaal heeft doorloopen tusschen het smeltpunt en de eindtemperatuur der kalorimetrische proef, welke ter bepaling der smelt-

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen 3, 277 Leipzig (1883). Buitendien zijn er bij THOMSEN andere fouten ingeslopen, waarop TH. W. RICHARDS en BURGESS (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 431 (1910) de aandacht hebben gevestigd.

[2]) Vergelijk ook onze mededeeling in Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 287 (1915).

[3]) Phys. Rev. (2) **1**, 141 (1913).

warmte is uitgevoerd. Deze geschiedenis hangt af van de speciale omstandigheden der proef en daarmede zal de gevonden smeltwarmte moeten varieeren.

11. Men kan dit ook aldus uitdrukken: wanneer een bepaalde gewichtshoeveelheid van een gesmolten metaal stolt, zal het kalorisch effekt een funktie moeten zijn van de hoeveelheden der α-, β-, γ-, ... modifikaties, die zich tijdens het stollen hebben gevormd. De overgangswarmten dier vormen spelen hier dus een rol. Daar zij, naar hetgeen men tot dusverre van die grootheden weet, van dezelfde orde zijn, als de latente smeltwarmte, zullen zeer belangrijke verschillen in die konstante bij een bepaald metaal kunnen optreden, wanneer zij door verschillende waarnemers (dus onder uiteenloopende kondities der proeven) zijn bepaald.

Zoo wordt, om slechts een enkel voorbeeld te noemen, voor de latente smeltwarmte van kadmium het cijfer 13,7 gramkalorieën per gram opgegeven [1]), terwijl wij voor de overgangswarmte van γ-kadmium in den α-vorm bij 18° C. de waarde 6.6 gramkalorieën per gram metaal hebben gevonden.[2])

12. Onderzoekt men de literatuur op dit gebied, dan blijkt inderdaad, gelijk Tabel I (p. 1224) doet zien, dat er enorme verschillen bestaan tusschen de waarden, die verschillende waarnemers voor de latente smeltwarmte van een zelfde metaal hebben gevonden. Terwijl voor het Lood die verschillen ± 20°/₀ bedragen, bereiken zij bij Natrium zelfs het bedrag van 80°/₀.

13. Zonder twijfel is een gedeelte dier groote afwijkingen, behalve aan de onvermijdelijke fouten der proeven, aan verontreinigingen in de gebruikte metalen toe te schrijven, terwijl ook de invloed der thermometrie daarbij in het oog dient te worden gehouden. Deze fouten kunnen echter niet leiden tot verschillen als die, welke volgens de tabel blijken te bestaan. Wij komen daarop later in bijzonderheden terug.

14. Uit het bovenstaande blijkt, dat ook de latente smeltwarmten der metalen, gelijk men die tot dusverre meende te kennen, geheel toevallige waarden zijn, welke, evenals de reaktiewarmten der metalen en de daaruit door berekening afgeleide thermische grootheden, voor de zuivere α-, β-, γ-, ... modifikaties behooren te worden bepaald.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **24**, 274 (1848).

[2]) Verslagen **23**, 1015 (1915).

TABEL I.

Latente smeltwarmten in gramkalorieën per gram Metaal.

Metaal	Latente smeltwarmte	Waarnemers	Grootste verschil in %
Kalium	15.7	JOANNIS [1])	16
	13.61	BERNINI [2])	
Lood	5.86	RUDBERG [3])	20
	5.37	PERSON [4])	
	5.37	MAZZOTTO [5])	
	5.32	SPRING [6])	
	6.45	ROBERTSON [7])	
Natrium	31.7	JOANNIS [1])	80
	17.75	BERNINI [2])	
	27.5	EZER GRIFFITHS [8])	
Tin (wit)	13.3	RUDBERG [3])	10
	14.25	PERSON [4])	
	14.65	SPRING [6])	
	13.6	MAZZOTTO [5])	
	14.05	ROBERTSON [7])	

Utrecht, Maart 1915. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt eene mededeeling aan: „*De Allotropie van Bismuth.*" II.

1. In de eerste mededeeling over de allotropie van bismuth [9]) was ik in samenwerking met den Heer A. L. TH. MOESVELD op grond van dilatometrische en pyknometrische bepalingen tot het besluit gekomen, dat bismuth bij 75° in een tweeden allotropen vorm kan

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) **12**, 381 (1887).
[2]) Nuov. Cim. (5) **10**, 1 (1905); ook Physik. Zeitschr. **7**, 168 (1906).
[3]) Pogg. Ann. **19**, 133 (1830).
[4]) Ann. de chim. et de phys. (3) **24**, 129 (1848).
[5]) Mem. Ist. Lombardo **16**, 1 (1891).
[6]) Bulletin Acad. Roy. de Belg. (3) **11**, 400 (1886).
[7]) Journ. chem. Soc. **81**, 1233 (1902).
[8]) Proc. Roy. Soc. London **89**, (A) 119, (1914).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913).

overgaan en dat dit metaal, zooals men het tot dusverre kende, tengevolge der sterke vertragingsverschijnsels, die dien overgang begeleiden, bij de gewone temperaturen een metastabiel systeem is.

2. De ervaringen, intusschen bij de studie van het kadmium, koper, antimoon enz. opgedaan, deden het vermoeden rijzen, dat het tot dusverre gevonden overgangspunt een *schijnbare* overgangstemperatuur is en dat er meer dan twee allotrope vormen van bismuth kunnen optreden.

3. Ten einde dit uit te maken, werd nader onderzocht, in hoeverre de ligging van het overgangspunt van de thermische voorgeschiedenis van het onderzochte materiaal afhangt. Het dilatometrisch onderzoek werd geheel op dezelfde wijze uitgevoerd, als bij het kadmium [1]) is beschreven. Er moge hier dus worden volstaan met de mededeeling der resultaten.

4. Het fijngepoederde materiaal (± 500 gram Wismuth „KAHLBAUM") werd allereerst bij 70° onderzocht, zonder voorbehandeling met een elektrolyt. Eenige omzetting trad *niet* in.

5. Nadat het metaal gedurende 12 uren met eene kaliumchlorideoplossing (10 proc.) in aanraking was geweest, werd de proef met den dilatometer herhaald. Tabel I bevat de resultaten. In de kolommen *A* vindt men den duur der waarnemingen in minuten, in die, welke met *B* zijn gemerkt, den stand van den meniskus op de millimeterschaal.

TABEL I.

70°.0		81°.0		90°.0		96°.0	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
0	382	0	275	0	192	90	207
15	190	45	160	20	187	40	155
32	64	65	120	80	176	210	161
45	0	90	94	—	—	290	164

6. Vergelijkt men deze uitkomsten met die, welke vroeger [2]) met een preparaat van geheel andere thermische voorgeschiedenis waren

[1]) Verslagen **22**, 420 (1913)

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913).

verkregen, en welke in Tabel II zijn samengevat, dan blijkt, dat er

TABEL II.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Stijging van den meniskus in mm.
99°.7	20	+ 450
93.7	2	+ 16
87.7	13	+ 12
77.7	30	+ 16
75.7	24	+ 10
74.7	14	— 10
15	36	— 95

meer dan twee vormen van het bismuth kunnen optreden. Immers, terwijl vroeger (Tabel II) bij 81° en 90° *stijging* van den meniskus werd waargenomen, wordt thans (Tabel I) bij die temperatuur een *daling* gekonstateerd.

7. Dit resultaat wordt bevestigd door de waarnemingen bij 96°.0 (Tabel I), waar *omkeering* der bewegingsrichting van den meniskus bij *konstante* temperatuur plaats vindt.

8. Op de stabiliteitsgebieden der verschillende vormen van het bismuth hoop ik later terug te komen; dan zullen tevens de onderzoekingen, die WÜRSCHMIDT [1]) in aansluiting aan mijne onderzoekingen over het α- en β-Bismuth heeft uitgevoerd, nader worden besproken.

Utrecht, Maart 1915. VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: ,,*Een bilineaire congruentie van rationale ruimtekrommen van den vijfden graad.*"

1. De basiskrommen der bundels begrepen in een net $[\Phi^3]$ van kubische oppervlakken vormen een *bilineaire congruentie*. Immers door een willekeurig punt gaat slechts *een* kromme, en een willekeurige rechte is koorde van *een* kromme, want de involutie $I_2{}^3$, welke het net op die rechte bepaalt, heeft *een* neutraal paar punten.

Wij zullen het bijzondere net beschouwen, waarvan de basis bestaat uit de kubische ruimtekromme σ^3, de rechte s en de punten

[1]) Ber. d. d. physik. Gesellschaft **16**, 799 (1914).

F_1, F_2, F_3. [1]) De oppervlakken Φ^3, welke deze basis met een punt P verbinden, hebben nog een ruimtekromme van den vijfden graad, ϱ^5, gemeen. Door $[\Phi^3]$ wordt dus een *bilineaire congruentie* $[\varrho^5]$ bepaald. Een vlak door s snijdt twee willekeurige exemplaren van het net in twee kegelsneden; van hun snijpunten liggen drie op σ^3, het vierde behoort tot ϱ^5; dus heeft deze kromme vier punten met s gemeen, is derhalve *rationaal.*

De rechte s is blijkbaar een *singuliere quadrisecante.*

De figuur bestaande uit s, σ^3 en ϱ^5 is, als volledige doorsnede van twee Φ^3, van den rang 36. Daar σ^3 van den vierden rang en ϱ^5, als rationale kromme, van den achtsten rang is, terwijl s vier punten met ϱ^5 gemeen heeft, zullen ϱ^5 en σ^3 *acht* punten gemeen hebben. Wij kunnen derhalve de congruentie $[\varrho^5]$ bepalen als *het samenstel der rationale krommen* ϱ^5, *die door drie fundamentaalpunten* F_1, F_2, F_3 *gaan, de singuliere kromme* σ^3 *achtmaal snijden en* s *tot singuliere quadrisecante hebben.*

Terloops volgt hieruit, dat ϱ^5 aan 20 enkelvoudige voorwaarden zal kunnen voldoen.

2. Zij b een *bisecante* van σ^3, die op s rust; alle Φ^3 door een punt van b hebben deze rechte gemeen, bepalen dus een bundel, waarvan de basis bestaat uit s, b, σ^3 en een *rationale* ϱ^4, die drie punten met s, zes punten met σ^3, dus één punt met b gemeen heeft.

Er zijn ook exemplaren van $[\varrho^5]$, die uit een kegelsnede ϱ^2 en een kubische kromme ϱ^3 bestaan. Het vlak Φ_1 door F_1 en s vormt met het regelvlak $\Phi_1^{\,2}$, dat door σ^3, F_2 en F_3 bepaald is, een $\Phi_1^{\,3}$. Elk ander exemplaar van $[\Phi^3]$ snijdt $\Phi_1^{\,3}$ volgens een kegelsnede $\varrho_1^{\,2}$ in het vlak Φ_1, welke door F_1 en de doorgangen $S_1^{(k)}$ van σ^3 gaat, en een ruimtekromme $\varrho_1^{\,3}$, die σ^3 in vijf punten en s in de punten C_1', C_1'' snijdt, welke door $\Phi_1^{\,2}$ worden bepaald; zij gaat natuurlijk door F_2 en F_3.

Tot de krommen $\varrho_1^{\,3}$ behooren twee samengestelde figuren, elk gevormd door de bisecante van σ^3 uit een der punten C en de kegelsnede $\varphi_1^{\,2}$ waarin $\Phi_1^{\,2}$ wordt gesneden door het vlak dat de punten F_2 en F_3 met het andere punt C verbindt. Blijkbaar vormen $\varphi_1^{\,2}$ en de bijbehoorende $\varrho_1^{\,2}$ een ontaarde kromme ϱ^4.

Ook de drie ontaarde kegelsneden $\varrho_1^{\,2}$ bepalen ontaarde krommen ϱ^4. Immers de rechte $S_1'\,S_1''$ is een bisecante b; dus vormt de rechte F_1S_1''' met de overeenkomstige $\varrho_1^{\,3}$ een samengestelde figuur ϱ^4.

[1]) Twee andere bijzondere netten heb ik beschouwd in twee mededeelingen, opgenomen in deel XXII (bl. 756 en bl. 1069) van deze *Verslagen.* Zij bepalen bilineaire congruenties van ruimtekrommen van den vierden graad (1e en 2e soort).

3. Tot het net $[\Phi^3]$ behoort het oppervlak Σ^3, dat een dubbelpunt heeft in een punt S van σ^3. Dit nodale oppervlak bepaalt met elk ander oppervlak van het net een ϱ^5, die σ^3 in S snijdt, is dus de meetkundige plaats der ϱ^5, welke door het *singuliere punt* S gaan.

De oppervlakken $\Sigma_1{}^3$ en $\Sigma_2{}^3$ hebben s, σ^3 en een ϱ^5 gemeen, dus gaat door twee punten S_1, S_2 van σ^3 *een* ϱ^5. De groepen van acht punten, welke de krommen der congruentie op σ^3 bepalen, vormen dus een involutie van den tweeden rang. Hieruit volgt, dat σ^3 door 18 krommen ϱ^5 wordt geosculeerd, en 21 paren S_1, S_2 bevat, waardoor telkens ∞^1 krommen ϱ^5 gaan. Er zijn dus 21 oppervlakken Φ^3, die ieder *twee* op σ^3 gelegen dubbelpunten bezitten.

Een rechte door den top S der *monoïde* Σ^3 snijdt deze nog in een punt P en het vlak φ door F_1, F_2, F_3 in een punt P', dat wij als beeld van P zullen beschouwen. Daar door elk punt P één ϱ^5 gaat, worden de op Σ^3 gelegen krommen der congruentie afgebeeld door een bundel van rationale krommen φ^4. Elke φ^4 heeft met den doorgang φ^3 van Σ^3 de vijf punten gemeen, waarin de overeenkomstige ϱ^5 het vlak φ snijdt; de overige zeven snijpunten van φ^3 met φ^4 zijn basispunten van den bundel (φ^4). Daartoe behooren de punten F_1, F_2, F_3; de overige vier zijn doorgangen van vier rechten, die op Σ^3 liggen. Een van hen wordt door elke ϱ^5 in S en in een punt P gesneden, is dus een *singuliere bisecante* p der congruentie; de involutie, welke de ∞^1 ϱ^5 op haar bepalen, is parabolisch; we zouden p dus een *parabolische bisecante* kunnen noemen. De overige drie rechten d_1, d_2, d_3 door S zijn gemeenschappelijke trisecanten der krommen ϱ^5; ook op deze *singuliere trisecanten* is de involutie der steunpunten ontaard, want elke groep bevat het punt S.

De monoïde Σ^3 bevat nog twee rechten door S n.l. de beide bisecanten van σ^3, die s snijden, dus bestanddeelen zijn van twee in een rechte b en een ϱ^4 ontaarde ϱ^5.

De bundel (φ^4) heeft drie dubbele basispunten D_1, D_2, D_3 en vier enkelvoudige E, F_1, F_2, F_3; hij bevat zes samengestelde exemplaren: drie figuren, die uit een nodale φ^3 en een rechte bestaan en drie paren van kegelsneden.

Beschouwen wij vooreerst de figuur gevormd door de rechte D_2D_3 en de φ^3, die een dubbelpunt in D_1 heeft en door de overige zes basispunten gaat. Zij is het beeld van een figuur, die uit een bisecante b en een rationale ϱ^4 bestaat; immers het vlak door d_2 en d_3 heeft met Σ^3 nog slechts een rechte gemeen, zoodat $D_2 D_3$ niet het beeld kan zijn van een kegelsnede door S. Op Σ^3 liggen dus drie rechten b, die niet door S gaan, en bijgevolg drie krommen ϱ^4 door S. . . . .

De kegelsnede door D_1, D_2, D_3, E, F_1 is het beeld van de kegelsnede ϱ^2 die het vlak $(F_1 s)$ met Σ^3 gemeen heeft; de aan haar toe te voegen kegelsnede door D_1, D_2, D_3, F_2, F_3 is de afbeelding van de ϱ^3, die met ϱ^2 een kromme van $[\varrho^5]$ vormt. Op Σ^3 liggen blijkbaar drie figuren (ϱ^3, ϱ^2).

4. De krommen ϱ^5, die s in een punt S^* ontmoeten, liggen op het nodale oppervlak Φ^3, dat S^* tot dubbelpunt heeft. De monoïden Σ^{*3} behoorende bij twee punten van s, hebben één ϱ^5 gemeen; dus vormen de groepen van vier punten welke de ϱ^5 met s gemeen hebben, een I_4^2. Er zijn bijgevolg zes ϱ^5, die s osculeeren, en drie binodale oppervlakken Φ^3, die hun dubbelpunten op s hebben, dus ∞^1 krommen ϱ^5 bevatten, welke s in dezelfde twee punten snijden.

De ϱ^5 op de monoïde Σ^{*3} worden op het vlak $\varphi \equiv F_1 F_2 F_3$ afgebeeld door een bundel van φ^4, die den doorgang D van s tot drievoudig punt hebben en door F_1, F_2, F_3 gaan. De overige basispunten E_1, E_2, E_3, E_4 van dien bundel liggen in de doorgangen van rechten p_k der monoïde, welke in S^* samenkomen en blijkbaar parabolische singuliere bisecanten zijn. De zesde rechte der monoïde door S^* is de bisecante b van σ^3, dus bestanddeel van een ontaarde ϱ^5.

De rechte DF_1 is het beeld van de kegelsnede ϱ_1^2, waarin de monoïde nog wordt gesneden door het vlak (sF_1); de nodale φ^3, die haar tot een φ^4 aanvult, beeldt de kubische kromme ϱ^3_1 af, die bij ϱ_1^2 behoort. Op Σ^{*3} liggen dus drie figuren (ϱ^3, ϱ^2).

De rechte DE_1 vormt met de nodale kubische kromme, die door E_2, E_3, E_4, F_1, F_2, F_3 en tweemaal door D gaat, de afbeelding van een ontaarde ϱ^5, bestaande uit de rechte b in het vlak (sp_1) en een rationale ϱ^4 door S^*. Ook de monoïde Σ^{*3} bevat dus vijf figuren (b, ϱ^4).

5. Wij kunnen nu den graad bepalen van de meetkundige plaats der rationale krommen ϱ^4. Zij heeft s tot viervoudige rechte en gaat driemaal door σ^3 (§ 3). Haar doorsnede met een Σ^{*3} bestaat buiten deze veelvoudige lijnen uit vijf krommen ϱ^4, is derhalve van den graad 33. *De rationale krommen ϱ^4 liggen dus op een oppervlak van den elfden graad.*

De doorsnede van dit oppervlak Φ^{11} met het vlak $(F_1 s)$ bestaat uit de viervoudige rechte s en bestanddeelen van ontaarde figuren ϱ^4. Hiertoe behooren vooreerst de drie rechten door F_1 naar de doorgangen $S_1^{(k)}$ van σ^3 (§ 2); de restdoorsnede wordt gevormd door de twee ϱ_1^2 behoorende bij de bisecanten b uit de punten C_1', C_1'' (§ 2).

Een rechte door F_1 snijdt Φ^{11} viermaal op s en heeft met elke der beide kegelsneden $\varrho_1{}^2$ een niet in F_1 gelegen snijpunt; dus liggen vijf snijpunten in F_1. *De drie fundamentaalpunten F zijn dus vijfvoudige punten van* Φ^{11}.

Om de meetkundige plaats te bepalen van het snijpunt B van een ϱ^4 met de aan haar gekoppelde bisecante b, beschouwen wij op s de verwantschap tusschen haar snijpunten met b en ϱ^4. Door elk punt P gaat één b; daaraan worden toegevoegd de drie punten Q, welke ϱ^4 met s gemeen heeft. In elk punt Q wordt s door vier krommen ϱ^4 gesneden; dus zijn aan Q vier punten P toegevoegd. Hieruit blijkt, dat s zeven punten B bevat. In een vlak door s liggen drie rechten b, dus drie punten B; bijgevolg liggen de punten B op een *kromme* β^{10} *met zevenvoudige snijlijn* s. Op analoge wijze blijkt, dat β^{10} in 15 punten op σ^3 rust. De oppervlakken Φ^{11} en $(b)^4$ hebben in s en σ^3 een doorsnede van den graad $4 + 3 \times 2 \times 3$; ook hebben zij β^{10} gemeen. De restdoorsnede, van den graad 12, moet bestaan uit rechten, behoorende tot ontaarde figuren ϱ^5, die ieder zijn samengesteld uit een ϱ^3 en *twee* haar snijdende rechten b. Hieruit volgt, dat $[\varrho^5]$ *zes figuren bevat, die uit een kubische ruimtekromme en twee van haar secanten bestaan.*

Dit resultaat kan ook aldus geformuleerd worden: door drie punten F_k gaan 6 krommen ϱ^3, die een gegeven σ^3 viermaal en een rechte s tweemaal snijden. Zulk een ϱ^3 snijdt het regelvlak $(b)^4$ in 2 buiten s en σ^3 gelegen punten B; door deze punten gaan de beide rechten b, die ϱ^3 tot een ϱ^5 aanvullen.

6. Elke rechte d, die drie punten gemeen heeft met een ϱ^5, is een *singuliere trisecante* der congruentie. Want door haar gaat één Φ^3, en de overige oppervlakken van het net snijden haar in de drietallen van een involutie. Hieruit volgt, dat de trisecanten der ϱ^5 een *congruentie* vormen, die van de *derde orde* is, omdat een ϱ^5 in elk van haar punten door drie trisecanten wordt gesneden. In § 3 is gebleken, dat ook elk punt S van σ^3 drie rechten d uitzendt; op deze singuliere trisecanten hebben evenwel alle groepen der I_3 het punt S gemeen.

Zij b een bisecante van een ϱ^5, die σ^3 snijdt. Door haar gaat één Φ^3; het net bepaalt dus op b een involutie I^2, zoodat b een *singuliere bisecante* is.

Door een punt P gaan *vier* rechten b. Immers, de kromme $\varrho_P{}^3$, die door P kan gelegd worden, wordt uit P geprojecteerd door een kegel k^4; deze heeft met σ^3 de acht punten gemeen, waarin $\varrho_P{}^3$ op σ^3 rust. De overige vier snijpunten liggen op ribben van k^4, die met

$\varrho_P{}^3$ twee niet op σ^3 gelegen punten gemeen hebben, dus *singuliere bisecanten* zijn.

Deze vier rechten b liggen op het oppervlak Π dat de meetkundige plaats is van de puntenparen, welke de krommen van $[\varrho^5]$ gemeen hebben met hun koorden, die door het punt P gaan. Blijkbaar is Π een oppervlak van den *zesden graad*, met viervoudig punt P, waarvan de raakkegel met k^4 samenvalt.

Π^6 bevat s en σ^3, heeft dus met een willekeurige ϱ^5 vier punten van s en acht punten van σ^3 gemeen; van de overige 18 snijpunten liggen 12 op de 6 koorden welke ϱ^5 door P zendt, en 6 in de punten F. Dus heeft Π^6 *drie dubbelpunten* F_k.

Met den kegel k^4 heeft Π^6 de kromme $\varrho_P{}^5$ gemeen; de restdoorsnede kan slechts uit rechte lijnen bestaan. Hiertoe behooren de *drie* parabolische bisecanten PF_k en de *vier* singuliere bisecanten b. Hieruit volgt, dat de drie trisecanten d, welke $\varrho_P{}^5$ door P zendt, *dubbelrechten* van Π^6 zijn.

Voor een punt S der singuliere kromme σ^3 ontaardt Π^6 in de monoïde Σ^3 en een kubischen kegel k^3, gevormd door singuliere bisecanten b. De rechten b vormen dus een *congruentie van de vierde orde, met singuliere kromme σ^3, dus van de negende klasse.*

7. Het oppervlak Λ gevormd door de ϱ^5, die een rechte l snijden, heeft de ϱ^5, die haar tweemaal snijdt, tot *dubbelkromme*. Daar l elke monoïde Σ^3 driemaal snijdt, zijn s en σ^3 *drievoudige lijnen* op Λ. De doorsnede van Λ met het vlak $(F_1 s)$ bestaat uit de drievoudige rechte s en uit drie kegelsneden $\varrho_1{}^2$; hiervan gaat een door den doorgang van l, de andere twee worden bepaald door de beide krommen $\varrho_1{}^3$, die op l rusten. Dus is Λ een oppervlak van den *negenden graad, met drievoudige punten in* F_1, F_2, F_3.

Op Λ^9 liggen 15 rechten, 9 kegelsneden, 9 krommen ϱ^3 en 15 rationale krommen ϱ^4. Immers l snijdt 4 bisecanten b, 11 krommen ϱ^4; 3 kegelsneden en 6 krommen ϱ^3.

Een vlak λ door l snijdt Λ^9 volgens een kromme λ^8; deze heeft met l de punten gemeen, waarin l wordt gesneden door de ϱ^5 welke l tot bisecante heeft. In elk der overige zes punten wordt λ geraakt door een ϱ^5 der congruentie.

De meetkundige plaats der punten, waarin een vlak φ door krommen ϱ^5 wordt aangeraakt, is dus een kromme φ^6. Zij is de *coincidentiekromme der quintupelinvolutie*, welke $[\varrho^5]$ op φ bepaalt. De doorgangen S^*, S_1, S_2, S_3 der singuliere lijnen s, σ^3 zijn blijkbaar *dubbelpunten* van φ^6.

Met het oppervlak Λ^9, behoorende bij een willekeurige rechte l,

heeft φ^6 in die doorgangen $4 \times 3 \times 2$ punten gemeen; in elk der overige snijpunten wordt φ aangeraakt door een ϱ^5, welke op l rust. *De krommen* ϱ^5, *die* φ *raken, vormen dus een oppervlak* Φ^{30}.

Een monoïde Σ^3 heeft in de punten S^*, S_k 4×2 punten met φ^6 gemeen; op φ^6 liggen dus de raakpunten van 10 krommen ϱ^5 der monoïde. Hieruit volgt, dat s en σ^3 *tienvoudige lijnen* van Φ^{30} zijn.

Met de kromme ψ^6, behoorende bij het vlak ψ, heeft Φ^{30} in de vier dubbelpunten van ψ^6 $4 \times 2 \times 10$ punten gemeen; in elk der overige snijpunten wordt ψ geraakt door een ϱ^5, die tevens het vlak φ aanraakt. *Er zijn dus* 100 *krommen* ϱ^5, *die twee gegeven vlakken raken.*

Het vlak φ heeft met Φ^{30}, behalve de dubbel te tellen aanrakingskromme φ^6, een kromme φ^{18} gemeen, welke *vier zesvoudige punten* heeft in S^*, S_k. Buiten de veelvoudige punten hebben φ^6 en φ^{18} nog $6 \times 18 - 4 \times 2 \times 6$ punten gemeen; hieruit volgt, dat *elk vlak door dertig krommen* ϱ^5 *wordt geosculeerd.*

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan over: *„Eenige bijzondere bilineaire congruenties van kubische ruimtekrommen."*

De bilineaire congruenties van kubische ruimtekrommen, ϱ^3, kunnen in hoofdzaak tot twee groepen gebracht worden. [1]) De congruenties der eerste groep kunnen voortgebracht worden door twee bundels van quadratische regelvlakken, waarvan de bases een rechte gemeen hebben; de congruenties der tweede groep bestaan uit de basiskrommen der bundels, welke tot een net van kubische oppervlakken behooren, die een vast punt en een ruimtekromme van den zesden graad, van het geslacht drie, gemeen hebben. De congruentie van Reye, gevormd door de ϱ^3, welke door vijf gegeven punten F_k gaan, behoort tot de beide groepen; zij kan voortgebracht worden door twee quadratische kegelbundels; de rechten, die ieder van twee punten F_1,F_2 met elk de overige vier verbinden, zijn dan de basisribben. Wij zullen nu eenige andere bijzondere gevallen van congruenties der

[1]) Veneroni, *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo,* tomo XVI, 209—229. In een korte mededeeling in vol. XXXVII, 259, der *Rendiconti del Ist. Lombardo* heeft Veneroni aan deze twee hoofdtypen een derde toegevoegd, welke trouwens als een grensgeval van het eerste type kan beschouwd worden. Deze congruentie kan voortgebracht worden door een bundel quadratische oppervlakken en een bundel van biquadratische oppervlakken, waarvan een exemplaar uit twee oppervlakken van den eersten bundel is samengesteld. De bases der bundels hebben een rechte gemeen, die voor den tweeden bundel dubbelrechte is.

eerste hoofdgroep beschouwen, welke ook door twee quadratische kegelbundels kunnen worden voortgebracht.

1. Wij beschouwen de krommen ϱ^3 welke door de *fundamentaalpunten* F_1, F_2, F_3, F_4 gaan en de rechten s_1 (door F_1) en s_2 (door F_2) tot koorden hebben. Iedere ϱ^3 is de partieele doorsnede van een quadratischen kegel door de rechten $(s_1, F_1F_2, F_1F_3, F_1F_4)$ met een kegel door de rechten $(s_2, F_2F_1, F_2F_3, F_2F_4)$; de congruentie is dus bilineair. Blijkbaar zijn s_1 en s_2 *singuliere bisecanten*. Elk punt S_1 van s_1 is singulier; de ϱ^3 door S_1 liggen op den kegel van den tweeden bundel, welke door S_1 gaat. Dus is s_1, en evenzoo s_2, een *singuliere rechte van de tweede orde*.

De exemplaren der congruentie, die uit een rechte d en een kegelsnede δ^2 bestaan, kunnen tot vier groepen worden gebracht.

A. De rechte $d_{12} \equiv F_1F_2$ kan gecombineerd worden met elke δ^2 van het stelsel kegelsneden, die door F_3 en F_4 gaan en op de drie rechten d_{12}, s_1, s_2 rusten.[1]) Deze krommen liggen op de hyperboloïde H^2, die de genoemde drie rechten benevens de punten F_3, F_4 bevat.

B. De rechte $F_2F_4 \equiv d_{24}$ kan gekoppeld worden aan elke δ^2 van den bundel in het vlak (F_3s_1), welke de punten F_1, F_3 en de doorgangen van s_2 en d_{24} tot basispunten heeft. Soortgelijke stelsels van ontaarde ϱ^3 worden bepaald door de rechten d_{23}, d_{13}, d_{14} met bundels gelegen in de vlakken $(F_4s_1), (F_4s_2), (F_3s_2)$.

C. De transversaal g_3 van s_1 en s_2, welke door F_3 gaat, kan gekoppeld worden aan elke δ^2 van een bundel in het vlak $F_1F_2F_4$; de basis bestaat uit F_1, F_2, F_4 en den doorgang van g_3.

Analoog hiermee is het stelsel bepaald door de transversaal g_4 van s_1, s_2 uit F_4; de bundel ligt dan in het vlak $F_1F_2F_3$.

D. In het vlak $F_1F_3F_4$ wordt een bundel (δ^2) bepaald, waarvan de basis uit den doorgang S_2 van s_2 en de punten F_1, F_3, F_4 bestaat. Bij elke δ^2 behoort een straal d van den bundel, die F_2 tot top heeft en in het vlak $(F_2 s_1)$ is gelegen. In dit stelsel zijn de *beide* bestanddeelen van (d, δ^2) veranderlijk.

Een hiermee analoog stelsel wordt gevormd door den stralenbundel in het vlak $(F_1 s_2)$, met top F_1, en een (δ^2) in het vlak $F_2F_3F_4$.

Samenvattend merken wij op, dat de figuren δ^2 een meetkundige plaats van den graad *tien* vormen. In de algemeene congruentie der eerste hoofdgroep vormen de figuren δ^2 eveneens een oppervlak van

[1]) De kegelsneden door twee punten, die op drie willekeurige rechten rusten, vormen een oppervlak van den vierden graad. Hier bevatten de vlakken $F_3F_4F_1$ en $F_3F_4F_2$ ieder een bundel van kegelsneden, die niet in aanmerking kunnen komen, zoodat hun vlakken afvallen.

den tienden graad; dit bestaat evenwel niet, zooals hier, uit verschillende figuren.

2. Wij kunnen nu gemakkelijk den graad bepalen van het oppervlak A gevormd door de ϱ^3, die een gegeven rechte l snijden. Daartoe merken wij op, dat de doorsnede van A met het vlak $F_1 F_2 F_3$ uit figuren d en δ^2 moet bestaan. Hiertoe behoort vooreerst de δ^2 van den in dit vlak gelegen bundel, die door l wordt gesneden; verder tweemaal de rechte d_{12}, want l rust in haar snijpunten met de hyperboloïde H^2 op twee δ^2; ten slotte het tweetal rechten d_{13}, d_{23}, ieder behoorend tot een figuur, waarvan de δ^2 op l rust. De doorsnede met $F_1 F_2 F_3$ is dus een figuur van den zesden graad, die viermaal door F_1 en F_2, driemaal door F_3 gaat.

De krommen ϱ^3, welke l snijden, vormen dus een oppervlak A^6, dat d_{12} tot *dubbelrechte* heeft, door $d_{13}, d_{23}, d_{14}, d_{24}$ gaat en *viervoudige punten* in F_1, F_2, *drievoudige punten* in F_3, F_4 bezit. Verder bevat A^6 nog de rechten g_3, g_4 en de *dubbelrechten* s_1, s_2; het laatste volgt uit de opmerking, dat l twee krommen ϱ^3 snijdt, die s_1 of s_2 in een op hen gelegen punt S_1 of S_2 ontmoeten.

De doorsnede van de oppervlakken A behoorende bij twee rechten l, l' bestaat uit: 6 krommen ϱ^3, die op l en l' rusten, de dubbelrechten s_1, s_2, d_{12} en de rechten d_{13}, d_{14}, d_{23}, d_{24}, g_3, g_4.

De kubische transformatie, welke, in tetraedercoördinaten, wordt bepaald door

$$x_1 y_1 = x_2 y_2 = x_3 y_3 = x_4 y_4,$$

zet deze congruentie om in de bilineaire stralencongruentie, welke de beelden s_1^*, s_2^* van s_1, s_2 tot richtlijnen heeft [1]) Het oppervlak A gaat daardoor over in het regelvlak gevormd door de rechten r, welke rusten op s_1^*, s_2^* en op de kromme λ^3 door de vier punten F, waarin l wordt omgezet. Het beeld van A is blijkbaar een regelvlak van den vierden graad met dubbelrechten s_1^*, s_2^*. Daar dit, buiten de punten F, zes punten gemeen heeft met een willekeurige door die punten gelegde kromme ϱ^3, vindt men opnieuw, dat A van den zesden graad moet zijn.

Nu het oppervlak A volledig bekend is, kunnen de kenmerkende getallen der congruentie langs bekenden weg gevonden worden.[2])

In een willekeurig vlak Φ bepaalt deze congruentie een kubische involutie, welke drie singuliere punten der tweede orde (de door-

[1]) Deze transformatie kan met vrucht worden gebezigd bij het onderzoek der congruentie van Reye (zie mijn mededeeling in deel XVII van deze *Verslagen*, bl. 2).

[2]) Zie b.v. mijn mededeeling in deel XX (bl. 199) van deze *Verslagen*.

gangen van d_{12}, s_1, s_2) en zes singuliere punten der eerste orde (de doorgangen van d_{13}, d_{14}, d_{23}, d_{24}, g_3, g_4) bezit. Zij is nader beschreven in mijn arbeid over „Kubische involuties in het vlak”. [1])

3. Beschouwen wij thans de congruentie $[\varrho^3]$, die *drie fundamentaalpunten* F_1, F_2, F_3 en *vier singuliere bisecanten* s_1, s_1', s_2, s_2' bezit, waarvan de eerste twee door F_1, de andere twee door F_2 gaan. Ook hier zijn gemakkelijk twee quadratische kegelbundels aan te wijzen, welke haar kunnen voortbrengen, terwijl de vier rechten s wederom *singuliere rechten van de tweede orde* zijn.

De ontaarde figuren (d, δ^2) vormen thans de volgende groepen:

A. De kegelsnede δ^2 gaat door F_3 en rust op de vijf rechten $d_{12} = F_1F_2$, s_1, s_1', s_2, s_2'; de meetkundige plaats van δ^2 is het *kubisch regelvlak* Δ^3, waarvan d_{12} de dubbelrechte, de tweede transversaal t der rechten s de enkelvoudige richtlijn is. Het wordt geheel bepaald door de rechten s en de transversaal uit F_3 over d_{12} en t.

B. In het vlak (s_2, s_2') ligt een bundel (δ^2), die F_2 en de doorgangen van s_1, s_1' en d_{13} tot basispunten heeft. Elke dezer δ^2 vormt met d_{13} een figuur ϱ^3.

Analoog is d_{23} te combineeren met een δ^2 van een in het vlak (s_1, s_1') gelegen bundel.

C. De rechte t kan gekoppeld worden aan elke kegelsnede δ^2 door F_1, F_2, F_3, die t snijdt.

D. In het vlak $(F_3 s_1)$ ligt een (δ^2), die F_1, F_3 en de doorgangen van s_2, s_2' tot basispunten heeft. De overeenkomstige rechte d gaat door F_2 en rust op s_1'. *Beide* bestanddeelen van (d, δ^2) zijn veranderlijk.

Analoog bevat elk der vlakken $(F_3 s_1')$, $(F_3 s_2)$, $(F_3 s_2')$ een (δ^2); de overeenkomstige stralenbundels liggen in de vlakken $(F_1 s_1)$, $(F_1 s_2')$, $(F_1 s_2)$.

Ook hier vormen de figuren δ^2 een meetkundige plaats van den *tienden* graad.

De doorsnede van het vlak $F_1F_2F_3$ met het oppervlak A bestaat thans uit een kegelsnede (die op l rust), de rechten F_1F_3 en F_2F_3 (behoorende bij figuren δ^2, die l elders snijden) en de rechte F_1F_2, die drievoudig is, omdat Δ^3 drie δ^2 bevat, welke op l rusten. De rechte l bepaalt dus een A^7, welke d_{12} tot *drievoudige rechte* heeft, door d_{13}, d_{23}, t gaat en in s_1, s_1', s_2, s_2' *vier dubbelrechten* bezit; F_1, F_2 zijn *vijfvoudige punten*, F_3 *is drievoudig*.

In een willekeurig vlak Φ bepaalt deze congruentie een kubische involutie met één singulier punt der derde orde, vier singuliere punten der tweede orde en drie singuliere punten der eerste orde. [2])

---

[1]) Deze *Verslagen*, deel XXII, bl. 872 (§ 6).

[2]) Ze is nader beschreven in mijn boven aangehaald opstel (Versl. XXII, § 13).

4. Ten slotte beschouwen wij de $[\varrho^3]$, die F_1, F_2 tot *fundamentaalpunten*, de rechten s_1, s_1', s_1'' en s_2, s_2', s_2'' tot *singuliere bisecanten* heeft; de eerste drie komen in F_1, de andere drie in F_2 samen.

De rechte $d_{12} \equiv F_1 F_2$ is drievoudige richtlijn van een *biquadratisch regelvlak* Δ^4, dat de zes rechten s tot beschrijvende lijnen heeft. Elk vlak door twee elkaar op d_{12} snijdende beschrijvenden snijdt Δ^4 nog volgens een kegelsnede σ^2 welke op d_{12} en op de rechten s rust, dus met d_{12} een ontaarde figuur ϱ^3 vormt.

In het vlak $(s_1 s_1')$ ligt een bundel (σ^2), die tot basispunten heeft F_1 en de doorgangen van s_2, s_2', s_2''; elke dezer krommen vormt een figuur ϱ^3 met een bepaalden straal d van den waaier, die F_2 tot top heeft en in het vlak $(F_2 s_1'')$ ligt. *Beide* bestanddeelen zijn veranderlijk.

Er zijn blijkbaar nog vijf hiermee gelijkwaardige stelsels, die ieder door een bundel (σ^2) en een bundel (d) worden bepaald.

De meetkundige plaats der kegelsneden σ^2 is dus ook hier van den *tienden* graad.

Het oppervlak A blijkt van den graad *acht* te wezen; het heeft d_{12} tot *viervoudige rechte*, elke der *zes* rechten s tot *dubbelrechten*. Als men n.l. de volledige doorsnede van twee oppervlakken A beschouwt, dan blijkt, dat de graad x uit de vergelijking $x^2 - 3x - 40 = 0$ is te vinden; dus is $x = 8$.

In een vlak Φ wordt door $[\varrho^3]$ een kubische involutie bepaald, die één singulier punt der vierde orde en zes singuliere punten der tweede orde bezit. Zij is beschreven in § 14 van mijn boven aangehaald opstel.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt, namens Dr. W. VAN DER WOUDE, een mededeeling aan: „*Over de stelling van* NÖTHER."

(Mede aangeboden door den heer W. KAPTEYN).

§ 1. De bekende verhandeling van BRILL en NÖTHER over algebraïsche functies [1]) heeft tot uitgangspunt een stelling [2]), kort tevoren door NÖTHER uitgesproken. Hare beteekenis kunnen wij in hoofdzaak aldus aangeven:

„*Een kromme* F_3 *zal voorgesteld kunnen worden door den vorm*

$$F_3 \equiv AF_1 + BF_2,$$

---

[1]) Math. Annalen, 7 (p. 271.)

[2]) Math. Annalen, 6 (p. 351): „Ueber einen Satz aus der Theorie der algebraischen Funktionen."

wanneer zij in elk snijpunt, waarin F_1 een p-voudig en F_2 een q-voudig punt bezit, een $(p+q-1)$-voudig punt heeft en in de snijpunten geen raaklijnen aan F_1 en F_2 samenvallen."

Nadat reeds vroeger 't eenvoudigste geval, 1) waarin F_1 en F_2 slechts enkelvoudige snijpunten hebben, door NÖTHER behandeld was, geeft hij in bovengenoemd artikel een bewijs voor 't algemeene geval. Verdere bewijzen zijn verschenen van de hand van HALPHEN 2) en VOSS 3). Toch wettigt misschien 't belang der stelling de hier gedane poging haar nogmaals op uiterst eenvoudige wijze af te leiden.

§ 2. Wij verstaan onder F_1 en F_2 krommen respectievelijk van den m^{den} en n^{den} graad, die ook ontaard mogen zijn, echter niet zoo, dat F_1 en F_2 een gemeenschappelijken factor bezitten. Wij onderstellen, dat x^m in F_1, x^n in F_2 voorkomt; verder dat alle snijpunten der beide krommen in 't eindige liggen en geen snijpunten door een lijn evenwijdig aan een der coördinaat-assen verbonden worden. Door deze aannamen, die door een lineaire transformatie en een geschikte aanname der assen steeds te bereiken zijn, wordt aan de algemeenheid niet te kort gedaan.

De krommen worden voorgesteld door

$$F_1(x,y) \equiv a_0 x^m + a_1 x^{m-1} + \ldots + a_m = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$F_2(x,y) \equiv b_0 x^n + b_1 x^{n-1} + \ldots + b_n = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Uit deze beide vergelijkingen vinden wij door eliminatie van x de resultante

$$\varrho(y) = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarbij

$$\varrho(y) \equiv \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & \ldots & 0 \\ 0 & a_0 & a_1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & & a_m \\ b_0 & b_1 & b_2 & \ldots & 0 \\ 0 & b_0 & b_1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & b_n \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & \ldots & x^{n-1} F_1 \\ 0 & a_0 & a_1 & \ldots & x^{n-2} F_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & F_1 \\ b_0 & b_1 & b_2 & \ldots & x^{m-1} F_2 \\ 0 & b_0 & b_1 & \ldots & x^{m-2} F_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & F_2 \end{vmatrix} .$$

1) 't Bewijs voor dit geval komt ook voor in de dissertatie van J. BACHARACH: „Ueber Schnittpunktsysteme algebraischer Curven" (Erlangen 1881) en in een verhandeling van denzelfden schrijver in de Math. Annalen, 26 (p. 275).

2) Bulletin de la Société Math. de France, V (p. 160): „Sur un theorème d'Algèbre."

3) Math. Annalen, 27 (p. 527): „Ueber einen Fundamentalsatz aus der Theorie der algebraischen Funktionen."

De tweede determinant is uit de eerste afgeleid door de termen van de eerste kolom te vermenigvuldigen met x^{m+n-1}, die van de tweede met x^{m+n-2}, . . . , en ze daarna bij die van de laatste kolom op te tellen. Tevens blijkt hieruit de bekende identiteit:

$$\varrho \equiv PF_1 + QF_2, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

waarin P en Q hoogstens van den graad $(n—1)$ en $(m—1)$ in x zijn.

Laat nu F_3 een willekeurige geheele functie van x en y zijn van den graad r in x $(r \geq m,\ r \geq n)$; wij rangschikken F_1, F_2 en F_3 naar de afdalende machten van x en deelen F_3 door $F_1 F_2$; noemen wij 't quotiënt q en de rest F_3', dan is:

$$F_3 \equiv q\, F_1\, F_2 + F_3' . \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

De functie F'_3 is in x hoogstens van den graad $(m + n - 1)$.

Uit (4) volgt

$$\varrho F'_3 \equiv PF'_3 F_1 + QF'_3 F_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

De termen in 't tweede lid, wier graad in x hooger is dan $(m + n - 1)$ moeten tegen elkaar wegvallen.

Deelen wij dus, na rangschikking naar de afdalende machten van x, PF'_3 en QF'_3 door $F_1 F_2$, dan zullen de quotiënten elkaars tegengestelden zijn.

Dus is:

$$PF'_3 F_1 \equiv q_1 F_1 F_2 + RF_1$$

$$QF'_3 F_2 \equiv -q F_1 F_2 + SF_2$$

Hierdoor wordt (6) herleid tot

$$\varrho F'_3 \equiv RF_1 + SF_2, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

waarin R en S hoogstens van den graad $(n—1)$ en $(m—1)$ in x zijn.

Uit deze identiteit is de stelling van NÖTHER eenvoudig en algemeen af te leiden.

§ 3. Wij onderstellen nu *voorloopig*, dat alle snijpunten van F_1 en F_2 enkelvoudig zijn. Is $F_3 = 0$ de vergelijking van een kromme, die door alle snijpunten van F_1 en F_2 gaat, dan geldt blijkens (5) 't zelfde voor de kromme, voorgesteld door $F_3' = 0$. Wij willen aantoonen, dat nu in de identiteit

$$\varrho\, F_3' \equiv RF_1 + SF_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

de functies R en S door ϱ deelbaar zijn.

Wij nemen gemakshalve een der snijpunten 0 tot oorsprong van ons coördinatenstelsel aan, dan is y een factor van ϱ. Daar F_3' ook door 0 gaat, heeft $\varrho F_3'$ in 0 een dubbelpunt, terwijl F_1 en F_2 daar slechts enkelvoudige punten bezitten met verschillende raaklijnen. Dit is slechts dan mogelijk, als ook R en S door 0 gaan.

Verder heeft F_1 buiten 0 met de X-as nog $(m-1)$ snijpunten, die niet op F_2 dus wel op S liggen; eveneens liggen de snijpunten van F_2 met de X-as, ten getale van $(n-1)$ op R.

Nu heeft de X-as reeds n snijpunten met R en m snijpunten met S, alle in 't eindige gelegen, terwijl R en S in x respectievelijk van den graad $(n-1)$ en $(m-1)$ zijn. Dus zijn R en S beide door y deelbaar.

Wij kunnen echter op dezelfde wijze aantoonen, dat R en S door alle andere factoren van ϱ deelbaar zijn, zoodat wij vinden:

$$F_3' \equiv R'F_1 + S'F_2 \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad (8)$$

Uit (5) volgt nu verder

$$F_3 \equiv AF_1 + BF_2 \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad (9)$$

§ 4. 't Voorafgaande bewijs ondergaat nu slechts geringe verandering, als F_1 en F_2 in een of meer harer snijpunten aanraking vertoonen, of daar meervoudige punten bezitten. Wij onderstellen in de eerste plaats, dat F_1 en F_2 in een punt 0, dat wij weer als oorsprong van 't coördinatenstelsel nemen, elkaar aanraken; tevens dat ook F_3 in dat punt dezelfde raaklijn l heeft als F_1 en F_2. Beschouwen wij weer de identiteit

$$\varrho F_3' \equiv RF_1 + SF_2 \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad (7)$$

Onderstellen wij, dat de krommen R en S *niet* beide door 0 gaan, dan zouden wij door RF_1 en SF_2, die in 0 de raaklijn l gemeen hebben, wèl een bundel kunnen bepalen, waarvan een der krommen K in 0 een dubbelpunt heeft; echter zou K dan niet door l worden aangeraakt. Want dan zou K met RF_1 of SF_2 daar een snijpunt meer hebben, dan deze beide daar onderling bezitten. Nu is echter $\varrho F_3'$ een kromme uit den bundel, bepaald door RF_1 en SF_2, en een harer raaklijnen in 0 valt samen met de gemeenschappelijke raaklijn van F_1 en F_2. Dus moeten R en S door 0 gaan.

Evenals in § 3 blijkt nu verder, dat R en S deelbaar zijn door y en door alle andere factoren van ϱ. Dus blijven de identiteiten (8) en (9) van kracht.

Op dezelfde wijze blijkt, dat (9) blijft gelden, als F_1 en F_2 in eenig punt aanraking van hoogere orde hebben, mits zij daar ook met F_3 aanraking van dezelfde orde vertoonen.

Onderstellen wij eindelijk, dat in een punt 0, dat wij weer als oorsprong van 't coördinatenstelsel aannemen, de kromme F_1 een p-voudig, F_2 een q-voudig punt bezit; voorloopig nemen wij nog aan, dat F_1 en F_2 in 0 geen gemeenschappelijke raaklijn hebben. Van

F_3 wordt aangenomen, dat zij door alle snijpunten van F_1 en F_2 gaat en in 0 een $(p+q-1)$-voudig punt bezit; 't is dadelijk in te zien dat de kromme F_3', bepaald door (5), aan dezelfde eischen voldoet.

Beschouwen wij nogmaals de identiteit:

$$\varrho F_3' \equiv RF_1 + SF_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De resultante ϱ bevat den factor y^{pq}; F_3' heeft geen termen van lageren graad dan $(p+q-1)$.

Schrijven wij de vergelijkingen van F_1 en F_2 aldus:

$$F_1 \equiv (y-\alpha_1 x)(y-\alpha_2 x)\ldots(y-\alpha_p x) + u_{p+1} + u_{p+2} + \ldots + u_m = 0$$

$$F_2 \equiv (y-\beta_1 x)(y-\beta_2 x)\ldots(y-\beta_q x) + v_{q+1} + v_{q+2} + \ldots + v_n = 0\,,$$

$$\textit{waarbij } \alpha_i \mathrel{=}\!\!|\!\!= \beta_k\,,$$

dan blijkt uit (7), dat de termen van den laagsten graad in R, minstens van den graad q, die in S minstens van den graad p moeten zijn. Want was R of S van lageren graad, dan zouden de termen van den laagsten graad in RF_1 en SF_2 niet tegen elkaar kunnen wegvallen en dan zouden dus in $RF_1 + SF_2$ termen van lageren graad dan $(p+q)$ moeten voorkomen. Dus heeft R een q-voudig, S een p-voudig punt in 0. Bovendien gaat R nog door alle punten, die F_2 — ten getale van $(n-q)$ — buiten 0 met de X-as gemeen heeft; de functie R bevat dus den factor y. Eveneens is y een factor van S en wij kunnen dus beide leden van (7) door y deelen. Daarna kunnen wij evenwel dezelfde redeneering nogmaals houden en zoo voortgaande aantoonen, dat beide leden van (7) door y^{pq} deelbaar zijn.

Zoo zijn weer alle factoren van ϱ op R en S deelbaar en wij vinden ook in dit geval

$$F_3 \equiv AF_1 + BF_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Ten slotte kunnen wij nog aannemen, dat F_1 in 0 een p-voudig, F_2 daar een q-voudig punt bezit, dat zij bovendien in 0 aan een der takken aanraking van een willekeurige orde hebben. Op dezelfde wijze redeneerende als hierboven, vinden wij, dat ook nu de identiteit (9) blijft bestaan, als slechts F_3 in 0 een $(p+q-1)$-voudig punt heeft en bovendien in 0 met F_1 en F_2 aanraking van dezelfde orde heeft als deze onderling.

Opmerking. Wij hebben aangenomen, dat in de snijpunten van F_1 en F_2 geen van beide krommen een meervoudig punt met samenvallende raaklijnen heeft. Door NÖTHER is reeds aangegeven, hoe dat geval tot een der hier behandelde kan worden herleid.

§ 5. Is F_3 een kromme van den graad r, dan kunnen wij nog opmerken, dat de krommen A en B hoogstens van den graad $(r-m)$

en $(r-n)$ behoeven te zijn. Is dit n.l. niet 't geval, dan zullen in (9) de termen van den hoogsten graad van AF_1 en BF_2 tegen elkaar wegvallen; daar de termen van den hoogsten graad in F_1 en F_2 geen gemeenschappelijken factor hebben, zijn die van AF_1 en BF_2 deelbaar door die van F_1F_2.

Stellen wij dus

$$AF_1 \equiv A'F_1F_2 + A''F_1$$
$$BF_2 \equiv B'F_1F_2 + B''F_2,$$

waarbij wij de deeling door F_1F_2 slechts zoover uitstrekken, dat de termen van den hoogsten graad in AF_1 en BF_2 verdwenen zijn, dan is

$$A' \equiv -B'.$$

Zoo vinden wij dus

$$F_3 \equiv A''F_1 + B''F_2,$$

waarbij A'' en B'' van lageren graad zijn dan A en B. Zoo kunnen wij doorgaan, totdat wij vinden

$$F_3 \equiv A^{(c)}F_1 + B^{(c)}F_2$$

waarin $A^{(c)}$ en $B^{(c)}$ hoogstens van den graad $(r-m)$ en $(r-n)$ zijn.

Plantkunde. — De Heer Went biedt een mededeeling aan van den Heer Dr. C. E. B. Bremekamp: „*Over den invloed, dien licht- en zwaartekrachtreacties bij planten op elkaar uitoefenen*".

(Mede aangeboden door den Heer J. W. Moll).

§ 1. *Inleiding.*

Uitgaande van de onderstelling, dat een deel van de hoeveelheid éénzijdig invallend licht, die bij geëtioleerde koleoptilen van Avena een voor het ongewapend oog juist zichtbare kromming teweegbrengt, misschien te vervangen zou zijn door een geotropische inductie van korter duur dan den praesentatietijd, heeft Mevr. C. J. Rutten—Pekelharing[1]) een aantal proeven genomen, waarbij aan de plantjes tegelijkertijd of onmiddellijk na elkaar een licht- en een zwaartekrachtprikkeling werd toegediend, beide gedurende ongeveer twee derden van den tijd, die als phototropische resp. geotropische praesentatietijd gevonden was. Deze proeven leidden steeds tot hetzelfde negatieve resultaat. Makroskopisch zichtbare krommingen werden nimmer verkregen.

---

[1]) C. J. Rutten—Pekelharing. Untersuchungen über die Perzeption des Schwerkraftreizes. Recueil des Trav. Botan. Néerl. Vol. VII. 1910.

In verband met onderzoekingen van Mevr. POLOWZOW[1]) en MAILLEFER[2]) over geotropische en van ARISZ[3]) over phototropische krommingen, waarbij gebleken is, dat na prikkelingen, die niet tot een makroskopisch zichtbaar effekt leiden, toch met geschikte hulpmiddelen wel degelijk afwijkingen uit den oorspronkelijken stand te constateeren vallen, moet de uitslag van Mevr. RUTTEN's proeven eenigszins bevreemden. Het ligt voor de hand er uit af te leiden, dat het licht een ongunstigen invloed op de zwaartekrachtreactie uitoefent of omgekeerd de zwaartekracht op de phototropische kromming. Voor wij ons echter bij deze gevolgtrekking neerleggen, dienen wij een andere mogelijkheid te overwegen.

Zooals uit opgaven in de literatuur blijkt, is er in vele gevallen een duidelijk verschil te constateeren tusschen de snelheden, waarmede de phototropische en de geotropische reactieprocessen verloopen. De zwaartekrachtkromming wordt meestal vroeger zichtbaar en bereikt spoediger haar hoogtepunt. Wanneer dus de beide prikkelingen tegelijkertijd of onmiddellijk na elkaar worden toegediend, is er alle kans, dat de phototropische kromming nog slechts een zeer geringe waarde bereikt heeft, wanneer de geotropische haar maximum reeds overschrijdt en dat, wanneer vervolgens de lichtkromming haar hoogtepunt begint te naderen, van de andere nog slechts sporen over zijn. Van een duidelijke versterking van de eerste reactie door de tweede zal in dit geval geen sprake kunnen zijn. Daarentegen moet men verwachten, dat deze wel sterk op den voorgrond zal treden, wanneer er tusschen de prikkelingen zooveel tijd verloopt, dat de beide krommingen tegelijkertijd haar maximum bereiken.

Het is uit proeven, die in de volgende paragraaf nader beschreven zijn, overtuigend gebleken, dat er in het laatste geval inderdaad een volledige sommeering plaats vindt. Bovendien werd het vermoeden bevestigd, dat, wanneer een kleine lichtprikkeling en een geotropische inductie gelijktijdig of onmiddellijk na elkaar worden toegediend, de geotropische kromming haar maximum bereikt, voor dat de phototropische duidelijk zichtbaar wordt en weer ongeveer verdwenen is, wanneer deze haar grootste waarde krijgt. De uitslag van Mevr. RUTTEN's proeven vindt aldus een eenvoudige verklaring.

We moeten er ons echter voor hoeden, uit deze gegevens af te leiden, dat een wijziging van de phototropische reactie tengevolge

---

[1]) W. POLOWZOW. Untersuchungen über Reizerscheinungen bei den Pflanzen. Jena 1909.

[2]) A. MAILLEFER. Etude sur la réaction géotropique. Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. XLVI. 1910. Nouvelle étude experimentale sur le géotropisme. ibidem XLVIII. 1912.

[3]) W. H. ARISZ. Zittingsverslag K. Akad. v. Wet. Amsterdam. April 1911.

van de zwaartekrachtwerking of van de geotropische kromming onder invloed van het licht niet voorkomt.

Op de mogelijkheid van dusdanige veranderingen werd reeds door PFEFFER[1]) gewezen. Het is echter afgezien van enkele, bijzondere gevallen, betrekking hebbende op plagiotrope deelen (b.v. rhizomen van Adoxa e.a., waar het eerst door STAHL een verandering in de geotropische reactie onder invloed van het licht geconstateerd is) tot dusver niet gelukt dit verschijnsel met voldoende zekerheid aan te toonen (men vergelijke hierover GUTTENBERG[2])). Bij koleoptilen van Avena ben ik er in geslaagd hiervan verschillende voorbeelden te vinden. De omkeering der geotropische reactie na een alzijdige voorbelichting van zekeren duur kan als een sprekend geval gelden. Bijzonderheden en beschouwingen omtrent deze verschijnselen zijn in § 3 en § 4 samengevat.

§ 2. *Sommeering van phototropische en geotropische krommingen.*

Nadat in een aantal voorbereidende proeven, wier beschrijving hier achterwege kan blijven, gevonden was, in hoeveel tijd licht- en zwaartekrachtkrommingen als reactie op prikkels van bepaalde sterkte haar maximum bereiken, richtte ik de proeven op de volgende wijze in.

Voor belichting werd gebruik gemaakt van een 10-kaars Osramlampje gevoed door een accumulatorenbatterij, die ik voortdurend op een spanning van 10 volt hield. Daar dit echter bezwaren meebrengt, werd de batterij later versterkt en de stroom met behulp van een reguleerbaren weerstand op de gewenschte sterkte gehouden. Op bepaalden afstand van het lampje kwamen bakjes met kiemplantjes van Avena te staan, die steeds zoo geplaatst werden, dat hun lengteas een kleinen hoek maakte met de richting der lichtstralen, zoodat de plantjes, die in ieder bakje ten getale van 17 tot 20 in één enkele rij stonden, elkander niet beschaduwden. Voor de geotropische prikkeling werden de bakjes op één der smalle zijden overeind gezet. Voor verdere bijzonderheden verwijs ik naar de uitvoeriger mededeeling, die later verschijnen zal.

De opstelling had plaats in het tot donkere kamer ingerichte deel der laboratoriumkas van het Botanisch Laboratorium te Utrecht, waar inrichtingen voor ventilatie en verwarming het mogelijk maken onder constante temperatuur en in zuivere lucht te experimenteeren. In dit geval werd de temperatuur op 21° C. gehouden.

[1]) W. PFEFFER. Planzenphysiologie. 1 Aufl. 1881, Bd. 2, p. 338.

[2]) H. RITTER VON GUTTENBERG. Ueber das Zusammenwirken von Geotropismus und Heliotropismus in parallelotropen Pflanzenteilen. Pringsheim's Jhrb. XLV. 1908.

Een serie proeven bestond in het algemeen uit zes bakjes. 1, 2, 3 en 4 werden gedurende zes of tien seconden phototropisch geprikkeld; 1 op een afstand van 70 cm. van het lampje, de andere op 1 m. De geotropische prikkeling van de bakjes 3, 4 en 5 ving 50 minuten na de belichting aan en duurde 20 minuten (in sommige series 15). 3 werd zoodanig overeind gezet, dat de kant, die bij de belichting voorkant geweest was, nu onderkant werd, terwijl bij 4 de voorkant van de belichting boven kwam. 6 was reeds 20 minuten (in andere gevallen 15) vroeger overeind gezet en bleef 40 minuten (resp. 30) in dien stand. Twee uur na de belichting, d.i. dus 50 minuten na afloop der geotropische prikkeling, hadden zoowel de licht- als de zwaartekrachtkromming haar maximum bereikt; op dat tijdpunt werd haar grootte opgenomen. Ik maakte daarbij gebruik van een door LINDNER[1]) aanbevolen methode, waarbij een lichtbron op voldoenden afstand geplaatst, een schaduwbeeld van het bakje werpt op een reep bromide-papier, die er onmiddellijk achter is uitgespannen. Het beeld werd dan later ontwikkeld en als proefprotocol bewaard. Als maatstaf voor de grootte der kromming diende de horizontale uitwijking van den top in mm. Om na te gaan, in hoeverre de gemiddelde uitwijking van de 17—20 plantjes in één bakje een voldoend vertrouwbare waarde oplevert, werden een vijftal bakjes op dezelfde wijze phototropisch en geotropisch geprikkeld: eerst gedurende 6 seconden met een intensiteit van 10 MK éénzijdig belicht en vervolgens 50 minuten later overeind gezet en 20 minuten in dien stand gelaten. Na $2^1/_4$ uur bedroegen de uitwijkingen in mm.:

3.2, 3.2, 3.2, 3.3 en 3.3.

In de volgende tabel zijn de in deze proeven gevonden waarden samengevat. Iedere horizontale lijn geeft een afzonderlijke serie weer.

	1	2	3	4	5	6
I	2.8 (200)	2.6 (100)	—	3.6 (100+15 min.)	0.8 (15 min.)	1.3 (30 min.)
II	2.5 (120)	1.9 (60)	1.0 (60—15 min.)	2.2 (60+15 „)	0.4 (15 „)	1.6 (30 „)
III	2.3 (120)	2.1 (60)	—	3.2 (60+15 „)	1.0 (15 „)	1.6 (30 „)
IV	2.7 (120)	2.5 (60)	0.5 (60—20 „)	3.1 (60+20 „)	1.7 (20 „)	2.9 (40 „)
V	2.2 (120)	1.6 (60)	—0.2 (60—20 „)	2.5 (60+20 „)	1.4 (20 „)	2.1 (40 „)
VI	2.4 (120)	2.1 (60)	1.2 (60—20 „)	3.4 (60+20 „)	1.2 (20 „)	2.6 (40 „)
VII	2.0 (120)	1.4 (60)	—0.2 (60—20 „)	2.6 (60+20 „)	1.2 (20 „)	2.0 (40 „)

[1]) P. LINDNER, Ber. d.d. Bot. Ges. XXXII, 4. 1914.

De getallen tusschen haakjes duiden de grootte van den lichtprikkel in MKS aan en den duur van den zwaartekrachtprikkel in minuten.

De soms vrij aanzienlijke verschillen tusschen de series onderling worden verklaard door het onderscheid in lengte bij de gebruikte plantjes; zoo waren die van IV b.v. zeer lang, die van VII zeer kort; men vergelijke in verband hiermee de gegevens van ARISZ [1]) voor phototropische krommingen en de uitvoerige tabellen van MAILLEFER (1912 l.c.) voor geotropische.

Gedurende de proeven viel op te merken, dat de phototropische krommingen vaak reeds voor den afloop der zwaartekrachtprikkeling zichtbaar werden. Bij de plantjes, waar licht en zwaartekracht krommingen in tegengestelde richting induceerden, strekte op het oogenblik, dat de geotropische aan den top zichtbaar werd, de phototropische zich reeds verder naar beneden uit, waardoor de koleoptile tijdelijk een zwak S-vormige buiging verkreeg.

Zooals uit de cijfers blijkt, is de kromming, die ontstaat, wanneer licht- en zwaartekracht afwijkingen in denzelfden zin teweegbrengen, ongeveer gelijk aan de som der krommingen, die ze ieder voor zich te voorschijn roepen. Werken ze elkander tegen, dan komt de resulteerende afwijking ten naastenbij overeen met het verschil der afzonderlijke krommingen. In het volgende tabelletje zijn de betreffende cijfers nog eens naast elkander gezet met de uit 2 en 5 berekende sommen en verschillen tusschen haakjes achter de gevondene.

	2	5	4	3
I	2.6	0.8	3.6 (3.4)	—
II	1.9	0.4	2.2 (2.3)	1.0 (1.5)
III	2.1	1.0	3.2 (3.1)	—
IV	2.5	1.7	3.1 (4.2)	0.5 (0.8)
V	1.6	1.4	2.5 (3.0)	—0.2 (0.2)
VI	2.1	1.2	3.4 (3.3)	1.2 (0.9)
VII	1.4	1.2	2.6 (2.6)	—0.2 (0.2)

Deze volkomen sommeering is te opmerkelijker, wanneer we er de cijfers van de belichting met de dubbele hoeveelheid energie bij vergelijken. Deze blijven overal ver bij de sommeeringskrommingen achter. We vinden hier een bevestiging van het vermoeden, dat de phototropische kromming niet ten gevolge van het toenemen van den

[1]) W. H. ARISZ. Onderzoekingen over fototropie. Diss. Utrecht. 1914.

mechanischen weerstand beneden een zeker maximum blijft, maar dat er inderdaad onder invloed van de belichting een toestandsverandering in de plant intreedt, waardoor de phototropische krommingen bij aangroeiing van den prikkel ten slotte weer gaan afnemen en zelfs negatieve waarden kunnen verkrijgen, zooals voor Avena is aangetoond door Clark [1]) en Arisz [2]).

Voeren we de zwaartekrachtprikkeling onmiddellijk na de belichting toe, dan is de geotropische kromming reeds zoo goed als geheel verdwenen, als de phototropische haar maximum bereikt. Een enkel voorbeeld kan voldoende geacht worden om dit aan te toonen.

Afwijkingen in mm. $2^1/_4$ uur na den aanvang der proef:

2	3	4	5
1.6 (40)	1.3 (40 – 20 min.)	1.9 (40 + 20 min.)	0.4 (20 min.)

De maximale geotropische kromming 50 minuten na afloop der prikkeling zal in dit geval ongeveer 1.5 mm. bedragen hebben. De kleine afwijking, die na $2^1/_4$ uur nog over is, uit zich echter nog duidelijk in de cijfers van 3 en 4.

Bij eenige proefreeksen werden de bakjes tusschen en na de prikkelingen op den klinostaat geplaatst om de tegenwerking van de zwaartekracht te ontgaan [3]). Het doet er in dit geval weinig toe, of de prikkelingen onmiddellijk na elkaar of met een zekere tusschenpoos worden toegediend. De snelle afname van de kromming, zoodra deze haar maximum bereikt heeft, is bij plantjes, die om een horizontale as draaien, niet te constateeren. Aan den anderen kant gaat de phototropische reactie zooveel langer dan de geotropische voort (een verschil van uren), dat het experimenteel onmogelijk is, de maxima samen te laten vallen. We moeten er ons dus toe bepalen vast te stellen, dat de kromming van plantjes, die beide prikkels hebben ontvangen, al naar gelang deze in denzelfden of in tegengestelden zin geïnduceerd werden, gelijk is aan de som of aan het verschil van de krommingen, die twee groepen van contrôleplantjes vertoonen, waarvan de eene alleen belicht en de andere alleen geotropisch geprikkeld is. Dit blijkt op ieder willekeurig gekozen tijdstip mogelijk. In het volgende voorbeeld werd de geotropische prikkeling

[1]) O. L. Clark. Über negativen Phototropismus bei Avena sativa. Zeitschr. f. Bot. V. 1913.

[2]) W. H. Arisz. Zittingsverslag K. Akad. v. Wet. Amsterdam. October 1913.

[3]) Bij zeer kleine krommingen is het voornamelijk de longitudinale component, die de reactie tegenwerkt. Cf. § 4.

50 minuten na de phototropische toegediend en vond de opname vijf uur na het begin van de proef plaats.

2	3	4	5
7.7 (100)	5.5(100 - 20 min.)	11.1(100+20 min.)	3.3 (20 min.)

Daar men er misschien bezwaar tegen kan maken bij deze sterke krommingen de horizontale uitwijking van den top als maat aan te nemen, heb ik bovendien den krommingsgraad bepaald. Ter vereenvoudiging beschouwde ik de kromming als een cirkelboog, waaraan de lijnen, die de basis en den op dit tijdstip weer recht gestrekten top middendoor deelen, raaklijnen voorstellen. Het supplement van dezen boog kan een beeld geven van den doorloopen weg. Dit bedroeg:

2	3	4	5
47°	35°	66°	15°

Ook hier vinden we dus een volkomen sommeering.

De proeven, die in deze paragraaf beschreven zijn, leiden ons tot de volgende conclusie:

De reacties op kleine licht- en zwaartekrachtprikkelingen oefenen geen merkbaren invloed op elkaar uit.

§ 3. *Veranderingen der phototropische en geotropische reacties onder invloed van het licht.*

Totnogtoe bepaalden wij ons tot éénzijdige belichtingen van vrij geringe sterkte. Het is nu de vraag, of men door grooter lichthoeveelheden toe te voeren niet tot andere resultaten komen zal.

Door zoowel den duur der belichting als de sterkte van het licht te wisselen, is het mogelijk in de phototropische reactie wijzigingen te voorschijn te roepen, die wij voor ons doel in twee verschillende rubrieken onder mogen brengen: 1°. omkeering van de richting der kromming en 2°. verandering van de reactiesnelheid. Willen wij weten, hoe een bepaalde phototropische kromming op haar maximale grootte gecombineerd wordt met een maximale geotropische uitwijking, dan hebben wij slechts te bepalen na hoeveel tijd die maximale lichtkromming bereikt wordt en de beide prikkelingen vervol-

gens met een zoodanige tusschenpoos toe te dienen, dat de krommingsmaxima samenvallen.

Bij de uitvoering dezer proeven blijkt het volkomen onverschillig te zijn, of wij met een positieve phototropische kromming of met één van tegengestelde richting te maken hebben en of het maximum na korter of langer tijd bereikt wordt. Steeds heeft er sommeering plaats.

Hiermee is het proces echter ditmaal nog niet afgeloopen. Worden de plantjes na de prikkeling op den klinostaat gebracht en de waarneming geruimen tijd voortgezet, dan begint men, althans als er tusschen de beide prikkelingen niet te veel tijd verloopen is, afwijkingen op te merken. Bij sommeering van krommingen van dezelfde richting blijken ten slotte topkrommingen in tegengestelden zin op te treden en plantjes, bij welke tegengestelde krommingen geïnduceerd zijn, kunnen dan soms sterker kommingen vertoonen.

Hetzelfde verschijnsel was te constateeren, wanneer de éénzijdige belichting door een alzijdige vervangen werd.

De plantjes draaiden gedurende de belichting, die bij verschillende proeven zoowel in sterkte als in duur gevarieerd werd, met constante snelheid om hun as. Na afloop der belichting werden ze onmiddellijk horizontaal gelegd en gedurende eenigen tijd geotropisch geprikkeld.

Reeds bij de eerste proefreeks sprongen de verschillen in het oog. De afstand tot het Osramlampje van 10 kaars bedroeg hier 2 M. De belichtingstijden zijn in het volgende tabelletje in de bovenste rij te vinden, met tusschen haakjes het product van de lichtsterkte en den belichtingsduur in M K S. Het laatste bakje werd niet voorbelicht. De geotropische inductie duurde 20 minuten. De opname had 55 minuten na het eind daarvan plaats. Als maat der kromming is evenals in de vorige paragraaf de horizontale uitwijking van den top in mm. opgegeven.

20 min. (3000)	10 min. (1500)	5 min. (750)	2.5 min. (375)	1 min. (150)	30 sec. (75)	—
0.5	0.7	0.8	0.7	0.9	1.4	1.4

Deze getallen werden in verschillende proefreeksen bevestigd gevonden. Daarbij viel echter tevens op, dat de krommingen overal terzelfder tijd optraden en ook aanvankelijk met dezelfde snelheid aangroeiden. Het lag dus voor de hand de waarneming nog verder

voort te zetten om te zien, waartoe deze in den loop van het krommingsproces optredende verschillen tenslotte zouden leiden.

In de volgende tabel vindt men naast elkaar de grootte van de kromming na 40 minuten en na 2 uur.

Belichtingsduur	Lichtsterkte	Product MKS	Kromming	
			Na 40 min.	Na 2 uur
300 sec.	2.5 MK	750	0.8	—0.9 (0.1)
150 „	2.5 MK	375	1.5	—0.4 (1.1)
180 „	1/8 MK	22.5	2.0	—
90 „	1/8 MK	11.25	2.1	—
Onbelicht			2.0	—0.0 (1.4)

De duur der geotropische prikkeling bedroeg 30 minuten. De plantjes, die met 750 en 375 M K S waren voorbelicht, vertoonden na 2 uur een duidelijken S-vorm. Bij de onbelichten was de top geheel rechtgestrekt. De opgegeven getallen zijn de topkrommingen. Tusschen haakjes daarachter staan de getallen, die de sterkte aangeven van de rest van de oorspronkelijke kromming, berekend in de onderstelling, dat de top recht was. De geotropische oprichting was, zooals uit de laatste rij blijkt, nog niet meetbaar. De krommingen bij de voorbelichte plantjes kunnen dus niet aan deze oorzaak geweten worden. Proeven, waarbij de plantjes na afloop der geotropische prikkeling op den klinostaat gebracht werden, hebben trouwens overtuigend bewezen, dat ook zonder de éénzijdige tegenwerking van de zwaartekracht krommingen van tegengestelde richting bij alzijdig voorbelichte planten optreden.

We kunnen deze proeven vereenvoudigen door de plantjes, in plaats van hen gedurende de belichting een aantal omwentelingen te doen uitvoeren, van boven af te belichten. Dit is bij alle volgende proeven gebeurd. De lichthoeveelheid wordt weer in M K S opgegeven, waarbij men natuurlijk in het oog moet houden, dat het voor de plant niet hetzelfde is, of ze alleen met het bovenste deel van den top aan het licht is blootgesteld of achtereenvolgens met haar geheele oppervlak. Verder werd bij deze proeven gebruik gemaakt van een ander soort gloeilampjes.

Geotropische prikkeling gedurende 30 minuten. Daarna op den klinostaat. Opname $3^1/_2$ uur na het einde der prikkeling.

Belichtingsduur	Lichtsterkte	Product MKS	Kromming
16 min.	8 MK	4000	— 1.0
4 „	8 MK	1000	— 1.1
1 „	8 MK	250	+ 0.7
15 sec.	8 MK	60	+ 1.6
—	—	—	+ 1.6

Bij andere proeven werd de duur van de geotropische prikkeling gewisseld, b.v.:

Belichtingsduur 20 min., lichtsterkte 8 MK. product 5000 MKS. Horizontaal gedurende

40 min.	20 min.	10 min.	5 min.	
— 0.9	— 2.5	— 2.0	— 1.8	(3 uur op den klin.)

Zooals men ziet, is het resultaat slechts weinig afhankelijk van den duur van de geotropische prikkeling. Dat men bij 40 min. een groote afwijking vindt, hangt ongetwijfeld daarmee samen, dat de invloed van de voorbelichting vrij spoedig uitklinkt. Wanneer men tusschen de belichting en de geotropische prikkeling een half uur laat verloopen is de invloed van den eersten faktor niet meer met zekerheid aan te toonen. Een merkwaardige overeenstemming met het snelle uitklinken der phototropische stemmingsverandering na voorbelichting (Arisz 1914 l.c.).

Door Clark l.c. zijn proeven meegedeeld, waarbij een eenzijdige geotropische prikkeling gevolgd werd door een alzijdige belichting. Onder deze omstandigheden treedt eveneens een kromming van tegengestelde richting op. Over den aard van de optredende kromming kan men zich bij deze wijze van experimenteeren echter moeilijk een beslist oordeel vormen, daar de geotropische prikkeling een (uiterlijk vooralsnog onzichtbare) dorsiventraliteit induceert. Een dorsiventraal orgaan kan echter heel goed op een alzijdig gelijke prikkeling met een kromming van bepaalde richting reageeren. In verband met de boven beschreven proeven is het echter wel waarschijnlijk, dat de door Clark vermelde krommingen met de in dit onderzoek gevondene overeenstemmen.

Mogen wij nu deze krommingen als positief geotropische opvatten?

Voor wij een antwoord op deze vraag geven, willen wij ons eenige oogenblikken bezig houden met de krommingen van tegengestelde richting, die in andere gevallen optreden en nagaan of het mogelijk is ons een eenvoudige voorstelling te vormen van de wijze, waarop zij tot stand komen. Daar bij koleoptilen van Avena phototropische krommingen van tegengestelde richting zeer gemakkelijk te verkrijgen zijn, heb ik deze voor een nadere analyse uitgekozen.

Uit proeven van Arisz (l.c. 1914), waarbij de plantjes gedurende verschillende tijden alzijdig voorbelicht werden, is gebleken, dat de gevoeligheid in den beginne snel daalde, bij een langere voortzetting der belichting echter weer eenigszins toenam. Werd ook de lichtsterkte gevarieerd, dan bleek de aanvankelijke afname der gevoeligheid sneller plaats te hebben naarmate de plantjes aan sterker licht blootgesteld werden, terwijl de terugkeer der gevoeligheid daardoor iets vertraagd werd. Daar nu bij een éénzijdige belichting de voorzijde een deel van het licht absorbeert, ontvangt de achterzijde minder licht. Dit zal tengevolge hebben, dat de gevoeligheid daar tengevolge van de belichting minder sterk afneemt dan aan de voorzijde. Wanneer dus na eenigen tijd de gevoeligheid van de voorzijde tennaastenbij verdwenen is, kan de reactie van de achterzijde de overhand krijgen. Het gevolg moet dan zijn een kromming van de lichtbron af.

Om na te gaan, of de hier gepostuleerde verschillen in gevoeligheid aan voor- en achterzijde werkelijk te constateeren zijn, heb ik een reeks proeven genomen, waarbij steeds drie groepen bakjes met elkander vergeleken werden. De eerste groep bestond uit één bakje, de beide andere uit vier tot acht. De proef ving aan met een even lange en even sterke eenzijdige belichting van alle bakjes. Daarna werd het bakje van de eerste groep in het donker gezet en die van de beide andere groepen opnieuw met een reeks verschillende lichthoeveelheden geprikkeld, bij de eene groep van dezelfde zijde als de eerste maal, bij de andere van den tegenovergestelden kant. Tenslotte werden dan de verkregen krommingen met elkander vergeleken. Op deze wijze ben ik er in geslaagd om aan te toonen, dat er inderdaad na een éénzijdige belichting somtijds belangrijke verschillen in gevoeligheid aan voor- en achterzijde te constateeren vallen. Deze zijn het sterkst in het gebied, waar de negatieve kromming begint op te treden. Gegevens hierover zullen later gepubliceerd worden.

Wij komen dus tot de gevolgtrekking, dat de kromming van de lichtbron af ontstaat, doordat de gevoeligheid van de voorzijde sneller daalt dan die van de achterzijde en de reactie daar dientengevolge de overhand krijgt.

Dit leidt ons er verder toe om een directe vergelijkbaarheid van deze kromming met de negatief phototropische reactie van wortels, die niet door een positieve wordt voorafgegaan [1]) en bij doorbelichting behouden blijft, af te wijzen. De krommingen van tegengestelde richting, die bij de koleoptilen van Avena optreden, zullen wij dus voortaan met een anderen naam moeten bestempelen. We kunnen ze als *antiphotrotope* aanduiden.

Is het nu mogelijk de krommingen van tegengestelde richting, die na een geotropische prikkeling bij alzijdig voorbelichte koleoptilen van Avena optreden en de negatief geotropische krommingen, die JOST en Mej. STOPPEL [2]) bij wortels van Lupinus albus, welke aan hooge centrifugaalkrachten blootgesteld werden, konden constateeren, op dezelfde wijze te verklaren? Klaarblijkelijk niet. De drukverschillen toch moeten in de cellen van boven- en benedenkant steeds dezelfde zijn. Een rechtstreeksche omkeering der reactie zou alleen door een omkeering van de polariteit der cellen mogelijk zijn, een onderstelling, die verre van eenvoudig is en tot op heden niet aan experimenten getoetst kan worden. Daarom wil ik de aandacht vestigen op een andere mogelijkheid.

In de voorbelichte cellen zijn phototropische reacties aan den gang, die niet tot krommingen kunnen leiden, doordat ze elkander in evenwicht houden. Tengevolge van de geotropische prikkeling wordt dit nu verstoord. Men zou zich b.v. voor kunnen stellen, dat de geotropische prikkeling een stof, die noodig is voor de phototropische reactie, verplaatst of vernietigt. De resulteerende kromming zou dus eigenlijk phototropisch zijn. Onmogelijk is het niet, dat ook in

---

[1]) Door K. LINSBAUER u. V. VOUK. (Zur Kenntnis des Heliotropismus der Wurzeln. Vorl. Mitteilung. Ber. d. d. bot. Ges. Bd. 27. 1909) werd aangegeven, dat bij wortels van Sinapis alba en Raphanus sativus geringe lichtintensiteiten positieve krommingen en sterkere negatieve teweeg zouden brengen. VOUK heeft over deze proeven iets naders medegedeeld (Zur Kenntnis des Phototropismus der Wurzeln. Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wiss. zu Wien Bd. 121. Abt. I. 1912). Het blijkt daaruit, dat de positieve phototropische krommingen van deze onderzoekers bij Sinapis alba optraden, wanneer gedurende 15 uur met een intensiteit van 0.64 NK belicht werd; dus bij een hoeveelheid licht van 34.560 MKS. VOUK geeft nu op pag. 503 een tabel, waarin men verscheidene voorbeelden vindt van belichtingen met 128 NK gedurende 5 minuten, waarbij dus een hoeveelheid licht groot 38.400 MKS werd toegevoerd. Het optreden van een positieve kromming is hier nergens vermeld. Ook bij een belichtingsduur van 2 minuten trad geen positieve kromming op. Deze tegenstrijdigheid wettigt twijfel aan den phototropischen aard van de gevonden krommingen. Het is bovendien volkomen onbegrijpelijk, waarom zelfs in het gunstigste geval niet meer dan 71 % der wortels op deze wijze reageerden.

[2]) L. JOST und R. STOPPEL. Studien über Geotropismus II, Zeitschr. für Bot. Bd. IV. 1912.

de proeven van JOST en Mej. STOPPEL op deze wijze een alzijdige prikkeling (hydrotropische misschien) in een kromming tot uiting komt.

§ 4. *Veranderingen der geotropische en phototropische reacties onder invloed van de zwaartekracht.*

Volgens MARIE-MARTHE RISZ [1]) heeft een alzijdige zwaartekrachtprikkeling geenerlei invloed op de gevoeligheid van een daarop volgende eenzijdige. Uit de gegevens in het tweede deel harer verhandeling is echter af te leiden, dat dit niet juist kan zijn. Mej. RISZ bewijst daar n.l., dat de component van de zwaartekracht in de richting van het plantendeel [2]) de reactie verzwakt. Na de alzijdige zwaartekrachtprikkeling, waar deze onder een hoek van 90° aangrijpt en haar longitudinale component dus 0 is, moet de reactie sterker zijn, dan wanneer de plantjes voor de prikkeling vertikaal staan (longitudinale component + mg.). Bij mijn proeven bleek dit inderdaad het geval.

Eenige bakjes roteerden gedurende korter of langer tijd om de horizontale as van den klinostaat en werden vervolgens tegelijk met een contrôlebakje eenzijdig geotropisch geprikkeld. Veertig minuten na afloop daarvan nam ik de krommingen waar.

Duur dér eenzijdige geotropische prikkeling 30 minuten.

Tevoren op den klinostaat gedurende

2 uur	1 uur	1/2 uur	Contrôle
—	2.5	2.2	2.1
1.7	1.7	1.8	1.5
2.7	—	—	2.3

Verschillen als die, welke hier gevonden werden, zijn ook te constateeren, wanneer wij bakjes gedurende eenigen tijd in inversen stand houden (longitudinale component — mg.).

Veel duidelijker verschillen treden er op, wanneer de transversale en de longitudinale zwaartekrachtprikkeling tegelijkertijd toegevoerd

1) MARIE-MARTHE RISZ. Über den Einflusz allseitig und in der Längsrichtung wirkender Schwerkraft auf Wurzeln. Jhrb. f. wiss. Bot. LIII. 1913.

2) Op het belang dezer component is door mij reeds in 1912 gewezen. Die rotierende Nutation und der Geotropismus der Windepflanzen. Rec. d. Trav. Bot. Néerl. IX. p. 298—301.

worden. Met een kleine wijziging in de methodiek van Mej. Risz kunnen wij ook den invloed van de longitudinale component aantoonen, wanneer deze een negatieve waarde heeft. Wij plaatsen daartoe twee bakjes evenwijdig aan de vertikale as der centrifuge, zoodat de plantjes in het eene bakje met hun top naar de as toegekeerd zijn, in het andere daarvan af. Geven wij nu de as een zoodanige omwentelingssnelheid, dat er op de plantjes een kracht mg. werkt, dan is de longitudinale component voor het eerste bakje + mg. en voor het tweede — mg. Bovendien werkt tegelijk de zwaartekracht op de plantjes. Na afloop der centrifugeering werden de bakjes weer in hun oorspronkelijken stand teruggebracht. Een bakje, dat gedurende denzelfden tijd horizontaal lag, diende als contrôle, daar de longitudinale component in dit geval 0 is.

Bij een prikkeling van 30 minuten bedroegen de krommingen 40 minuten na afloop daarvan:

— mg	C	+ mg
2.9	1.6	0.2
3.4	1.5	0.3
3.9	2.2	0.9

Wordt na de alzijdige zwaartekrachtprikkeling een éénzijdige lichtprikkeling toegevoerd, dan kunnen wij insgelijks verschillen waarnemen.

De bakjes komen daartoe weer op de centrifuge, waarvan de as ditmaal horizontaal ligt. Na 30 minuten centrifugeeren worden de plantjes gedurende 6 seconden met een intensiteit van 10 MK bestraald. Het contrôlebakje, dat in zijn gewonen stand bleef, verkeerde natuurlijk onder dezelfde omstandigheden als de plantjes op de centrifuge, die met hun top naar de as gericht waren. In beide gevallen was de longitudinale component + mg.

Na 2 uur bedroegen de krommingen:

— mg	C	+ mg
2.5	1.5	1.5

Ook hier is dus de invloed van de longitudinale component weer te constateeren.

De term longitudinale component der zwaartekracht is natuurlijk slechts een uitdrukkingswijze. Hoe we ons haar physiologisch moeten verklaren, is totnogtoe niet opgehelderd.

Voor de phototropische kromming der koleoptilen van Avena is bij een belichting onder verschillende hoeken een zeer sterke afwijking van de verwachte sinusverhouding geconstateerd. Zooals door Arisz (l. c. 1914) terecht is aangevoerd, moet de paraboloïdische vorm van den top daarbij een faktor van veel gewicht zijn.

Bij geotropische reacties is er nog met een anderen faktor rekening te houden, n.l. met de polarisatie van de cellen afzonderlijk.

Algemeen wordt aangenomen, dat er een verschil bestaat in de gevoeligheid voor druk tusschen het plasma, dat de binnen- en buitenwanden van de cellen bekleedt. Het denkbeeld, dat er bovendien een dergelijk verschil in gevoeligheid in het apicale en in het basale deel van iedere cel zou bestaan, mag daarom niet direct afgewezen worden. Ook op deze wijze is de longitudinale component te verklaren. Bij de roteerende toppen van slingerplanten, waar ik haar invloed zoowel op den groei als op den aard der geotropische kromming kon constateeren, is dit waarschijnlijk de juiste opvatting. Het paraboloïdische vegetatiepunt aan het haakvormig omgebogen eind van den stengel kan hier allerlei willekeurige standen innemen en komt dus wel niet voor de zwaartekrachtprikkeling in aanmerking.

Utrecht, Maart 1915. *Botanisch Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer van Romburgh biedt eene mededeeling aan van den Correspondent der Afdeeling Dr. A. W. K. de Jong, te Buitenzorg over: *„Inwerking van zonlicht op de kaneelzuren”.*

Eenigen tijd geleden (Verslag van de vergadering van 27 Mei 1911) werd door mij medegedeeld, dat allokaneelzuur in het zonlicht veranderd wordt in α-, β-truxillzuur en normaal kaneelzuur. In eene verhandeling over deze lichtinwerking in het Recueil [1]) trok ik, in verband met het verloop der omzetting en ook omdat het toevoegen van normaal kaneelzuur aan het allozuur de hoeveelheid β-truxillzuur vermeerderde, de conclusie, dat β-truxillzuur uit de vereeniging van een molecule allozuur met een molecule normaalzuur gevormd zou worden.

[1]) R. **31**, 258 (1912).

Voor het verder onderzoek van het β-truxillzuur was het van belang grootere hoeveelheden ervan te bezitten.

De bereiding kan òf uit de coca-splitsingszuren òf uit het omzettingsproduct van het door het zonlicht veranderde allokaneelzuur plaats hebben.

De eerste wijze van werken is omslachtig en geeft uit een betrekkelijk groote hoeveelheid splitsingszuren maar een kleine hoeveelheid β-truxillzuur.

In verband hiermede mag er de aandacht op gevestigd worden, dat het kaneelzuur van den handel meermalen niet onbelangrijke hoeveelheden β-truxillzuur kan bevatten, hetwelk zeer waarschijnlijk bij de bereiding van het kaneelzuur uit de cocasplitsingszuren er in terecht is gekomen (beide zuren bezitten in water moeilijk oplosbare calciumzouten). Zoo bevatte een product, genaamd Ac. cinnamylicum puriss. D. Ap. V. 1.8°/₀, en een ander, betiteld met den naam van Ac. cinnamylicum synth. puriss. 3°/₀ β-truxillzuur, terwijl in het Ac. cinnamylicum purum van dezelfde fabriek een spoor voorkwam. Het β-truxillzuur kan, als sterker zuur, door verdunde natronloog gemakkelijk van het kaneelzuur gescheiden worden.

De tweede genoemde bereidingswijze van β-truxillzuur scheen echter ook niet moeilijk, wanneer maar over een voldoende hoeveelheid allokaneelzuur kon beschikt worden.

Door de onderzoekingen van STOERMER [1]), wien de eer toekomt een gemakkelijke methode voor de bereiding van den allovorm van kaneelzuur en kaneelzuurafgeleiden gevonden te hebben, was het mogelijk met behulp van zonlicht uit kaneelzuur het allozuur te maken. In groote flesschen werd een oplossing van natriumcinnamaat dagelijks belicht en na enkele maanden het allokaneelzuur op de gebruikelijke wijze als anilinezout afgezonderd. Op deze wijze kwam ik in korten tijd in het bezit van een betrekkelijk groote hoeveelheid allokaneelzuur.

Daar de omstandigheden, waaronder de voordeeligste vorming van β-truxillzuur plaats heeft, nog niet bekend waren, werd eerst nagegaan welken invloed verschillende factoren kunnen uitoefenen.

Voor deze proeven gebruikte ik porseleinen schalen. Het allokaneelzuur werd opgelost en door verdampen van de oplossing en bewegen van de schaal de verdeeling van het zuur over de oppervlakte zoo regelmatig mogelijk gemaakt. Het belichten had tegelijkertijd en even lang plaats.

Na afloop van het belichten werd het product op de volgende wijze verwerkt.

---

[1]) Ber. **42**, 4865 (1909) **44**, 637 (1911).

De zuren werden in verdunde ammoniak opgelost en deze oplossing met bariumchloride neergeslagen. Na 24 uur werd het neerslag gefiltreerd, gewasschen en het β-truxillzuur door zoutzuur uit het bariumzout vrij gemaakt. Het filtraat van het bariumzout werd met zoutzuur aangezuurd, het neerslag gefiltreerd, gewasschen en gedroogd. Door verhitten met benzine werd het kaneelzuur van het α-truxillzuur gescheiden.

Gevonden werd, dat het smelten van het allokaneelzuur (hetgeen in de zon gemakkelijk plaats heeft), waardoor het zuur bijeenvloeit, nadeelig voor de vorming van β-truxillzuur is. Daarom werden de schalen bij de andere proeven, door hen op water te laten drijven, koud gehouden.

De grootte van de oppervlakte, waarover het zuur was uitgespreid, had ook invloed, hetgeen gemakkelijk te begrijpen is, daar een kleine oppervlakte in denzelfden tijd minder licht ontvangt dan een groote.

Evenzoo werd in de zon in denzelfden tijd meer β-truxillzuur gevormd dan in het diffuse daglicht.

Het toedekken met een glazen plaat werkte de vorming van β-truxillzuur tegen.

Het meerdere malen oplossen en weder opnieuw laten uitkristalliseeren van de massa bij het meerdere malen onderbreken van het belichten, bleek zeer voordeelig op de omzetting te zijn.

Het toevoegen van benzoëzuur, α- of β-truxillzuur aan het allokaneelzuur ($^1/_2$ gr. allozuur + 1 gr. van de andere zuren) was nadeelig, terwijl het vermengen met kaneelzuur zeer voordeelig was. Uit een halven gram allokaneelzuur alleen was 0.264 gr. β-truxillzuur gevormd, terwijl deze hoeveelheid allozuur gemengd met 1 gr. n-kaneelzuur 0.707 β-truxillzuur geleverd had.

Dit resultaat is dus geheel in overeenstemming met hetgeen vroeger werd gevonden.

Deze vermeerderde opbrengst van β-truxillzuur door het toevoegen van normaal kaneelzuur aan het allozuur werd vroeger door mij verklaard door aan te nemen, dat β-truxillzuur uit één molecule allozuur en één molecule normaal kaneelzuur zou ontstaan. Het is echter duidelijk, dat men hetzelfde zou waarnemen wanneer n-kaneelzuur op zich zelf in β-truxillzuur werd veranderd en het allozuur indirect over het n-kaneelzuur β-truxillzuur vormde.

Tot nu toe echter werd de omzetting van n-kaneelzuur in β-truxillzuur niet waargenomen. RIIBER [1]), CIAMICIAN en SILBER [2]) en ook ikzelf, de

---

[1]) Ber. **35**, 2908 (1902).

[2]) Ber. **35**, 4128 (1902), **46**, 1564 (1913).

wijze van belichten van RIBER volgende, konden geen vorming van β-truxillzuur uit n-kaneelzuur aantoonen.

Om echter een keuze tusschen deze 2 verklaringen te kunnen doen, werd de volgende proef genomen.

Op 3 schalen (diam. 18 cM.) van gelijke grootte en vorm werden respectievelijk 1 gr. allozuur, 1 gr. n-kaneelzuur en $^1/_2$ gr. allozuur + $^1/_2$ gr. n-kaneelzuur op de aangegeven wijze verdeeld. Het belichten had gedurende 2 uur plaats in de zon, terwijl na elk half uur de zuren werden opgelost en op nieuw uitgekristalliseerd.

Gevonden werd, dat de volgende hoeveelheden α- en β-truxillzuur zich gevormd hadden.

	α	β
1 gr. allokaneelzuur	spoor	0.073
1 gr. kaneelzuur	0.117 [1])	0.498
$^1/_2$ gr. allo- + 1 gr. normaal kaneelzuur	0.013	0.193

Een tweede op dezelfde wijze ingerichte proef gaf een overeenkomstig resultaat. Hieruit blijkt dus, dat

a. normaal kaneelzuur zoowel α- als β-truxillzuur kan geven,

b. de vorming van β-truxillzuur uit allokaneelzuur niet primair maar secundair over het normale zuur plaats heeft,

c. β-truxillzuur niet uit de vereeniging van 1 molecule normaal en 1 molecule allokaneelzuur gevormd wordt, zooals vroeger werd verondersteld.

Het was nog noodig na te gaan waaraan het lag, dat de wijze van werken door RIBER toegepast geen β-truxillzuur gaf.

Volgens deze methode wordt het kaneelzuur gepoederd, in een dunne laag op een stuk papier uitgespreid, onder een photographisch afdrukraampje gelegd.

Uit de resultaten van de volgende proef is te zien, dat het fijn maken van het kaneelzuur de vorming van β-truxillzuur tegengaat.

Op vellen papier werden even groote oppervlakken uitgezet. Deze vellen werden op enfleurageramen gelegd en op elke gemarkeerde ruimte 1 gr. kaneelzuur gepoederd of gekristalliseerd uitgespreid. Na ongeveer een uur belichten, werden zoowel de poeders als de kristallen behandeld zooals in het volgend overzicht is opgegeven. Het belichten had 5 uur plaats.

---

[1]) De omzetting van n-kaneelzuur in α-truxillzuur werd het eerst door J. BERTRAM en KÜRSTEN [Journ. f. prakt. Chemie **51**, 324 (1896) en Ber. **28** IV, 387 (1896)] waargenomen.

	Met glasbedekking		Zonder glasbedekking	
	α	β	α	β
Gepoederd	0.364	nihil	0.650	nihil
,, vermengen	0.260	,,	0.705	,,
Gekrist. in pors. schaal en afgekrabd	0.120	0.044	0.321	0.150
Idem, na elk uur op gelijke wijze omgekrist.	0.061	0.088	0.221	0.176

Het glas voor bedekking gebruikt, afkomstig van photographische platen, was niet gelijk en dus zijn de opbrengsten met glasbedekking verkregen, onderling niet vergelijkbaar.

Het gepoederde kaneelzuur heeft zoowel zonder als met glasbedekking steeds alleen α-truxillzuur gegeven. Uit de kristallen zijn in beide gevallen α- en β-truxillzuur gevormd.

Binnenkort hoop ik op deze merkwaardige omzetting terug te komen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer L. H. SIERTSEMA: „*De magnetische draaiing van het polarisatievlak in titaantetrachloride.*" I.

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

Onder de stoffen waarvan de magnetische draaiing van het polarisatievlak is waargenomen neemt titaantetrachloride een bijzondere plaats in, ten eerste doordat het de eenige bekende diamagnetische stof is die negatieve magnetische draaiing vertoont, en vervolgens omdat het alleen staat als een vloeistof, waarbij de negatieve magnetische draaiing is waar te nemen zonder den storenden invloed van een oplosmiddel, en welke over bijna het geheele zichtbare spectrum vrij is van absorptiebanden. Alleen in het uiterste violet, volgens mijne waarneming bij $\lambda = 0{,}420\,\mu$, treedt een absorptiegrens op.

Het diamagnetische karakter is vastgesteld door VERDET [1]) en door H. BECQUEREL [2]); waarnemingen over de magnetische draaiing zijn geschied door VERDET [3]), die alleen aantoont dat de draaiing negatief is, en ongeveer van dezelfde grootte als de positieve draaiing van water, en door H. BECQUEREL [4]), die voor een zestal Fraunhofersche

1) E. VERDET, Ann. de Ch. et de Ph. (3) 52 p. 156 (1858).

2) H. BECQUEREL, Ann. de Ch. et de Ph. (5) 12 p. 63 (1877).

3) E. VERDET, loc.cit.

4) H. BECQUEREL, Ann. de Ch. et de Ph. (5) 12 p. 35 (1877); C.R. 85 p. 1229 (1877).

lijnen de magnetische draaiing bepaalt. Uit deze metingen blijkt dat de draaiingen omgekeerd evenredig met de vierde macht der golflengte zijn, dus een geheel andere wet volgen dan voor de positieve draaiing wordt gevonden.

Een poging om te beproeven of nieuwere, uit de electronentheorie afgeleide dispersieformules op deze stof kunnen worden toegepast deed mij de wenschelijkheid inzien het waarnemingsmateriaal te vergrooten, door het uitvoeren van nieuwe metingen.

De metingen zijn verricht met een halfschaduwmethode en spectrale ontleding.

De vloeistof bevond zich in een glazen buis van 265 mm lengte en 25 mm middellijn, gesloten door planparallele glasplaatjes van 1 mm dikte. Deze buis was geplaatst in een draadklos van 182 mm lengte, zoodat de sluitplaten zich eenige centimeters buiten den klos bevonden. Uit instellingen met een ledige proefbuis bleek dat de magnetische draaiing in de glasplaten niet merkbaar was. De draadklos bevatte 3186 windingen; tusschen de windingen en den draadklos bevond zich een watermantel waardoor een waterstroom kon worden geleid. De uitstekende einden van de proefbuis zijn, om gelijkmatige temperatuur te bevorderen, in watten ingepakt. De stroomsterkte bedroeg ongeveer 2 ampère en werd afgelezen tot in 0,002 ampère op een zorgvuldig geijkten ampèremeter. Van de optische inrichting is te noemen de lichtbron (kwartsamalgaamlamp van Heraeus, of booglamp), van waaruit de lichtbundel achtereenvolgens een halfschaduwprisma volgens Jellet, met een halfschaduwhoek van 2°, een collimator, waarvan de spleet zich onmiddellijk achter den halfschaduwnicol bevond, de proefbuis, een nicol met 12×13 mm opening als analysator, waarvan de draaiing op een verdeelden cirkel kon afgelezen worden in minuten, en het prisma met kijker van een Hilgerschen spectroskoop met constante deviatie.

De scheidingslijn van den halfschaduwnicol is horizontaal geplaatst, zoodat we bij gebruik van de booglamp in den kijker een spectrum waarnemen bestaande uit twee, door een scherpe lijn gescheiden boven elkaar gelegen deelen. Door draaiing van het prisma kunnen achtereenvolgens verschillende deelen van het spectrum in het midden van het gezichtsveld worden gebracht. Is de stroom in den klos gesloten dan neemt men in beide deelen van het spectrum een zwarten band waar. Deze twee banden zijn echter iets tegen elkaar verschoven. Midden er tusschen is steeds een plaats aan te wijzen waar de lichtsterkte in beide deelen dezelfde is. Op deze plaats werd door draaiing van den analysator ingesteld. De kijker was daarvoor van een wijde oculairspleet voorzien. Na omkeering van den stroom

werd deze instelling herhaald; de hoek waarover de analysator dan gedraaid is, is het dubbele van den hoek waarover het polarisatievlak in het titaanchlorid is gedraaid. Bij de waarnemingen met de kwartsamalgaamlamp werd de collimatorspleet vrij wijd genomen, waardoor in den kijker een aantal spleetbeelden te zien waren, elk door een horizontale lijn in twee deelen verdeeld. Men kan dan evenals boven instellen op gelijke lichtsterkte van beide deelen.

Uit de aflezingen van thermometers in den aan- en den afvoer van het water in den mantel wordt de temperatuur van de proefbuis afgeleid.

De eerste reeksen metingen zijn uitgevoerd met de kwartsamalgaamlamp. De hierbij gebruikte spleetbeelden zijn die behoorende bij de lijnen:

Hg 5780, de twee dicht bij elkaar gelegen kwiklijnen. De beelden van de beide lijnen vallen voor het grootste deel over elkaar; de instellingen worden gerekend te behooren bij het gemiddelde van beide golflengten.

Hg 5461, de meest lichtsterke kwiklijn,

Cd 5086, lichtsterke cadmiumlijn,

ZnCd 4805, nagenoeg samenvallende blauwe zink- en cadmiumlijn,

Zn 4722, blauwe zinklijn.

Hg 4358, „ kwiklijn.

Voor elk spleetbeeld zijn vier instellingen gedaan, twee bij elke stroomrichting, waarbij telkens de stroomsterkte is afgelezen. Uit de gemiddelden der overeenkomstige aflezingen is daarop de hoek tusschen de beide analysatorinstellingen afgeleid, en door deeling door de som der beide weinig verschillende stroomsterkten de draaiingshoek voor 1 ampère gevonden.

In de onderstaande tabel zijn de resultaten van een zestal waarnemingsreeksen opgenomen.

λ in μ	Magnetische draaiing in minuten, voor 1 amp.							$-\rho$ min./gauss, cm.
	1	2	3	4	5	6	Gem.	
0.5780	59.8	60.1	60.1	60.2	60.0	60.0	60.0	0.01618
0.5461	74.9	75.2	75.3	74.9	75 1	75.0	75.1	0.02023
0.5086	101.6	101.0	100.1	100.4	98.9	100.2	100.4	0.02705
0.4805	128.1	128.4	129.4	129.3	129.2	127.8	128.7	0.03468
0.4722	140.5	139.6	140.1	141.9	138.8	141.1	140.3	0.03782
0.4358	208.7	209.6	208.8	209.5	209.2	208.3	209.0	0.05633

Vervolgens zijn waarnemingen gedaan met booglicht, bij een aantal verschillende golflengten. De golflengte werd gevonden door de collimatorspleet door een spiegel te verlichten met een kwartsamalgaamlamp, en in te stellen op de spleetbeelden die het dichtst lagen bij de plaats in het spectrum waar zou worden waargenomen. Daaruit werd met behulp van een dispersiekromme van het prisma de golflengte op de waarnemingsplaats afgeleid. Deze instellingen geschiedden telkens onmiddellijk vóór of na de draaiingsinstellingen.

Vervolgens is, om de draaiingsconstante ϱ per gauss-cm. te kunnen berekenen de proefbuis gevuld met gedistilleerd water, en de magnetische draaiing gemeten voor twee verschillende golflengten. Deze metingen gaven met behulp van de draaiingsconstante voor water en de magnetische draaiingsdispersie zooals die vroeger door den schrijver zijn bepaald [1]) twee waarden voor den herleidingsfactor, die tot op 0,1 $^0/_0$ overeenstemden. Ook zijn enkele metingen met zwavelkoolstof gedaan, die voldoende overeenstemden met die van water. Zwavelkoolstof voldoet voor een meting van het magnetische veld minder goed dan water. Wel zijn de draaiingshoeken daarmede grooter, maar de grootere temperatuurcoëfficient maakt dat een grootere nauwkeurigheid in de temperatuurbepalingen noodig is, waardoor ten slotte een nauwkeurige uitkomst weer moeilijker te bereiken is.

Verder zijn er nog een aantal metingen gedaan met het titaanchlorid bij verschillende temperaturen door het water bij den invoer in den mantel met ijs af te koelen, of op hoogere temperatuur te brengen. Het bleek echter dat de temperatuurcoëfficient van de draaiingsconstante zoo klein is, dat deze niet met zekerheid uit de waarnemingen kon worden afgeleid. Er is daarom van het aanbrengen van een temperatuurcorrectie afgezien. Bij de metingen met de kwartsamalgaamlamp was de temperatuur gemiddeld 17.9°, bij die met de booglamp 13.4°.

De uitkomsten van de metingen met de kwartslamp zijn opgenomen in de laatste kolom van de bovenstaande tabel; die met de booglamp, betrekking hebbende op waarnemingen op zes verschillende dagen, volgen hieronder.

De nieuwere theorieën van de magneto-optische verschijnselen die gebaseerd zijn op de electronentheorie, leeren dat er verband bestaat tusschen de magnetische draaiing van het polarisatievlak en het Zeeman-effect, dat de lijnen der eigen trillingen van de stof vertoonen. Door van vereenvoudigende onderstellingen uit te gaan, en één eigen

[1]) Versl. Kon. Ak. van Wet. 1896/97 p. 131. Comm. Leiden Suppl. 1. p. 76 Arch. Néerl. (2) 2 p. 366 (1899); (2) 6 p. 825 (1901).

λ	$-\rho$ min./gauss, cm.
0.4723	0.03689
0.5601	0.01830
0.5245	0.02349
0.5097	0.02643
0.4840	0.03325
0.4623	0.04054
0.4436	0.04927
0.4355	0.05439
0.4495	0.04686
0.4694	0.03778
0.4688	0.03843
0.4889	0.03170
0.6452	0.01083
0.5956	0.01471

trillingstijd aan te nemen, kan in vele gevallen de magnetische draaiing, wat het teeken en de orde van grootte betreft, worden verklaard door een magnetische splitsing der spectraallijnen aan te nemen zooals die door de elementaire theorie wordt gegeven [1]. Voor een meer volledige verklaring is het echter noodig meer eigen trillingen in aanmerking te nemen.

Uit onderzoekingen van DRUDE en anderen is gebleken dat de gewone dispersie van doorzichtige stoffen meestal kan worden voorgesteld door een uitdrukking met een klein aantal eigen trillingen, waaronder ultraroode, behoorende bij trillingen van positief geladen deeltjes, en een of meer ultraviolette eigen trillingen van negatieve deeltjes. De ultraviolette frequenties veroorzaken het grootste deel van de dispersie.

Voor een bevredigende verklaring van de magnetische draaiing zullen deze zelfde frequenties in aanmerking genomen moeten worden; alleen kan er rekening mee gehouden worden dat er geen aanleiding

[1]) Versl. K. Ak. v. Wet. 1902/03 p. 499; Comm. lab. Leiden N°. 82.

bestaat om voor de ultraroode, aan positief geladen deeltjes toegeschreven frequenties magnetische splitsing aan te nemen, zoodat deze in de uitdrukkingen voor de magnetische draaiing niet behoeven voor te komen.

Voor de meeste stoffen is de magnetische draaiing positief. De theorie leert dat deze veroorzaakt kan worden door de magnetische splitsing van een ultraviolette spectraallijn van een teeken zooals dit door de elementaire theorie van het ZEEMAN-effekt wordt bepaald. Om negatieve draaiing te verklaren moet men een magnetische splitsing van een ultraviolette lijn van het abnormale teeken aannemen. Zulk een splitsing behoeft niet noodzakelijk met een positieve lading der trillende deeltjes samen te gaan. VOIGT [1]) toont aan dat door koppelingen tusschen trillende electronen gecompliceerde splitsingsfiguren, en ook splitsingen van het abnormale teeken, kunnen optreden, en dat hierdoor negatieve draaiing zou kunnen ontstaan.

Het ligt voor de hand te beproeven of de waargenomen draaiingsconstanten op deze wijze kunnen worden verklaard. Daarvoor is het noodig deze constanten voor te stellen door een formule zooals die door de theorie wordt verlangd, met een of meer ultraviolette frequenties. Tevens zal moeten blijken dat de brekingsindex door een formule van den door de theorie verlangden vorm, met dezelfde frequenties, benevens ultraroode, kan worden weergegeven.

In een volgende mededeeling zal worden vermeld wat een bewerking der waarnemingsresultaten in dezen zin zal hebben opgeleverd.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST: *„Over de kinetische interpretatie van den osmotischen druk.”*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

Het feit, dat de opgeloste moleculen van een verdunde oplossing op een half doordringbare membraan ondanks de aanwezigheid van het oplosmiddel juist denzelfden druk uitoefenen, alsof zij alleen en wel in den idealen gastoestand aanwezig waren — dit feit is zoo verrassend, dat men telkens weer zich moeite heeft gegeven, om een kinetische interpretatie te verkrijgen, die zoo doorzichtig mogelijk was. Wat inhoud betreft, sluit de hier volgende behandeling nauw

[1]) W. VOIGT. Ann. d. Phys. 45 p. 457. 1914.

aan bij het bekende werk van L. BOLTZMANN [1]), H. A. LORENTZ [2]), O. STERN [3]), G. JÄGER [4]) en in het bijzonder bij dat van P. LANGEVIN [5]). Door gebruik te maken van de viriaalstelling en van de merkwaardige eigenschap, die later door vergelijking (1) geformuleerd wordt, is het echter mogelijk, de afleiding te vereenvoudigen.

In een oneindig uitgestrekte watermassa zij door een gesloten oppervlak Ω een gebied G van het volume V door de volgende bepaling onderscheiden: *binnen* Ω mogen behalve de watermoleculen (W) ook nog n suikermoleculen ($S_1 \ldots . S_h \ldots . S_n$) aanwezig zijn, er buiten echter slechts watermoleculen. Het oppervlak Ω moge de volgende eigenschappen (van een „halfdoordringbaren membraan”) bezitten: telkens wanneer het zwaartepunt van een molecuul S door Ω heen wil gaan, wordt het molecuul door Ω volkomen veerkrachtig teruggekaatst; op de moleculen W echter oefent Ω geenerlei krachten uit. Wij vragen naar den druk P (osmotischen druk) dien Ω per cm^2 door de botsingen der suikermoleculen ondervindt.

De *viriaalstelling* van CLAUSIUS, toegepast alleen op de suikermoleculen, eischt dat:

$$2\overline{L} + \Sigma_h\overline{(X_h x_h + Y_h y_h + Z_h z_h)} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

zij. Hierin zijn:

x_h, y_h, z_h de coördinaten van het zwaartepunt van het h^{de} suikermolecuul op een willekeurig oogenblik t;

X_h, Y_h, Z_h de resultante [6]) van alle krachten, die op het oogenblik t op het h^{de} suikermolecuul werken;

L de kinetische energie *van de translatie* van alle moleculen S te zamen geteld op het oogenblik t.

De horizontale streep beteekent: het middelen over een zeer langen tijd θ.

Volgen wij nu speciaal het h^{de} molecuul S gedurende den tijd θ. De kracht X_h, Y_h, Z_h op dit h^{de} molecuul S is aan drie oorzaken te danken:

1. aan de botsingen op het oppervlak $\Omega \rightarrow X_h'$, Y_h', Z_h';

2. aan de aantrekking en afstooting door alle andere moleculen $S \rightarrow X_h''$, Y_h'', Z_h'';

3. aan de aantrekking en afstooting door alle moleculen $W \rightarrow X_h'''$, Y_h''', Z_h'''.

---

1) L. BOLTZMANN, Z. f. ph. Ch. **6** (1890) 474; **7** (1891) 88. [Wiss. Abh. N⁰. 93, 94].

2) H. A. LORENTZ, Z, f. ph. Ch. **7** (1891) 36. [Abhandl. I, p. 175].

3) O. STERN, Z. f. ph. Ch. **81** (1912) 441.

4) G. JÄGER, Ann. de Phys. **41** (1913) 854.

5) P. LANGEVIN, Journ. Ch. phys. **10** (1912) 524; 527.

6) Wij veronderstellen voor de eenvoudigheid, dat de moleculen puntvormige krachtcentra zijn.

Gedurende het grootste gedeelte van θ treft men het h^{de} molecuul S aan in volume-elementen ver binnen het gebied G en slechts gedurende een zeer klein gedeelte van θ in de peripherische volume-elementen van G dichtbij het oppervlak Ω — Vatten wij nu eerst een volumenelement $dx\,dy\,dz$ diep *binnenin het gebied* G, *ver van* Ω in het oog. Telkens weer bevindt zich het molecuul S_h korten tijd in dit element.

Daarbij constateeren wij, dat:

$$X_h'' + X_h''' \,,\; Y_h'' + Y_h''' \,,\; Z_h'' + Z_h'''$$

dan eens positieve, dan weer eens negatieve waarden van snel wisselende grootte aanneemt en wel — omdat wij ver van Ω, midden in de homogene oplossing, zijn — even dikwijls even groote groote positieve als negatieve waarden. Omdat hier bovendien X_h', Y_h', Z_h' steeds nul zijn, ziet men in, dat *de bijdrage, die het* h^{de} *molecuul* S, *dus* S_h *telkenmale gedurende zijn oponthoud in een „inwendig" volume-element* $dx\,dy\,dz$ *van het gebied* G *tot het viriaal levert*:

$$dx\,dy\,dz\,[x\,\overline{X}_h + y\,\overline{Y}_h + z\,\overline{Z}_h] = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$[1]

is en evenzoo voor elk „inwendig" volume-element. Dit is niet meer het geval voor *„peripherische"* volume-elementen dichtbij het oppervlak Ω. Hier is in de richting van de normaal op Ω de symmetrie verstoord:

1. De kracht bij botsing door Ω op het molecuul S_h uitgeoefend, is steeds naar binnen gericht;

2. De gezamenlijke moleculen S, die op S_h werken liggen alle aan *één* kant van Ω (den binnenkant);

3. Wegens de aanwezigheid van de moleculen S is de concentratie van het water aan den binnenkant van Ω een andere als aan den anderen kant.

Men vatte nu de bijdragen samen, die *alle* moleculen S gedurende hun aanwezigheid in alle „peripherische" volumenelementen tot den tweeden term der vergelijking (A) leveren: Men krijgt zoo overeenkomende met de bovengenoemde drie soorten krachten een uitdrukking met drie termen:

$$\sum_h (X_h\,x_h + Y_h\,y_h + Z_h\,z_h) = W' + W'' + W''' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Neemt de concentratie C_s *der moleculen* S *af tot nul, dan wordt* W' *ten slotte klein van dezelfde orde als* C_s, *daarentegen* W'' *en* W''' *van hoogere orde.*

---

[1]) Men lette wel, dat dit gelijkelijk geldt zoowel voor afstootende als voor aantrekkende krachten.

Men heeft er namelijk op te letten, dat:

Ten eerste alle drie de W's al daardoor kleiner worden, dat in (2) de $\sum_h$ moeten worden opgemaakt over een aantal moleculen S, dat evenredig met c_s afneemt.

Ten tweede echter W'' *bovendien* nog daardoor afneemt, dat de krachten X_h'', Y_h'', Z_h'', die een bepaald molecuul S van alle andere moleculen S ondervindt, tegelijk met het aantal van deze laatste tot nul nadert, eveneens W''', omdat het *verschil* der concentraties van de moleculen W aan beide zijden van Ω, dat $x\overline{X'''}$, $y\overline{Y'''}$, $z\overline{Z'''}$ bepaalt, tegelijk met c_s tot nul nadert. Voor W', dat op het botsen der moleculen S met Ω berust, bestaat geen analoge *tweede* aanleiding om tot nul te naderen.

Bepaalt men zich dus in het geval van *verdunde* oplossingen in vergelijking (A) tot termen van de eerste orde in c_s, dan heeft men:

$$2\,L + W' = 0. \qquad (A')$$

Men overtuigt zich nu gemakkelijk, dat deze vergelijking uitdrukt, dat de opgeloste moleculen S op Ω denzelfden druk uitoefenen, als wanneer ze alleen en wel als ideaal gas in Ω besloten waren. W' is namelijk te berekenen uit den druk P, dien Ω op de suikermoleculen uitoefent en wordt:

$$w' = -3\,PV \qquad (3)$$ [1]

Verder is:

$$2\,L = 2.3\,n\,\alpha T \qquad (4)$$

als αT de gemiddelde kinetische energie per vrijheidsgraad is.

Neemt men in 't bijzonder *één* grammolecuul suiker, d.i. n gelijk aan het Avogadro'sche getal N en stelt men:

$$N\,2\,\alpha T = RT \qquad (5)$$

dan gaat (A') over in:

$$PV = RT \qquad (6)$$

de vergelijking van VAN 'T HOFF voor den osmotischen druk van een verdunde oplossing.

De afwijkingen van vergelijking (6) bij oplossingen, die niet meer uiterst verdund zijn, zijn herhaaldelijk *thermodynamisch* behandeld.[2]) Een zuiver kinetische behandeling in analogie met de kinetische theorie van niet ideale gassen, heeft O. STERN getracht te geven.[3])

---

1) Verg. de volkomen analoge berekening bij ideale gassen L. BOLTZMANN. Gastheorie II, p. 143, § 50.

2) VAN LAAR: Z. f. phys. Ch. **15** (1894) 457; „6 Vorträge" (1906); VAN DER WAALS en KOHNSTAMM, Lehrbuch d. Thermodynamik.

3) loc.cit.

Men vergelijke ook de aanwijzingen, die LANGEVIN geeft[1]). Wat experimenteel onderzoek betreft, vergelijke men FINDLAY „Der osmotische Druck" (Dresden 1914).

Opmerkingen.

Voor den druk op een halfdoordringbare membraan in het geval van zeer verdunde oplossingen is het, zooals wij zien onverschillig, of er tusschen de moleculen S en de moleculen W wisselwerking is of niet. Zekere andere werkingen van den osmotischen druk kunnen echter slechts daardoor tot stand komen, dat zulk een wisselwerking bestaat: zoo b.v. het niveauverschil, dat tusschen de oplossing en het zuivere water ontstaat, als ze zich in van boven open buizen bevinden en met elkander verbinding hebben door een half doordringbare membraan. Beschouwen wij het volgende fictieve geval: De „suiker" moleculen hebben *geenerlei* wisselwerking met de watermoleculen. Het is duidelijk, dat een niveauverschil in dit geval niet kan ontstaan — de „suiker" verdampt eenvoudig uit de oplossing. Zet men over beide communiceerende buizen een glazen stolp, dan krijgt men den volgenden evenwichtstoestand: twee even geconcentreerde oplossingen aan beide kanten met een even hoog niveau. Bevinden de beide buizen zich elk onder een eigen stolp, dan vormt zich boven de oplossing „suiker"damp met een druk juist even groot als de osmotische druk van de oplossing, zoo, dat ook dan geen niveauverschil optreedt.

Voor het tot stand komen van het bekende niveauverschil kan inderdaad geen van de volgende drie factoren worden gemist: ten eerste de neiging van den suiker zich te verspreiden (zijn kinetische druk), ten tweede de cohesie van het water, ten derde de wisselwerking van de moleculen S en de moleculen W, waardoor het voor den suiker pas mogelijk wordt het water op te heffen.

Chemie. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over* PASTEUR'S *Beginsel omtrent het Verband tusschen Molekulaire en Fysische Asymmetrie*". I.

(Mede aangeboden door den Heer HAGA).

§ 1. Door PASTEUR'S klassieke onderzoekingen[2]) over het verband tusschen de zoogenaamde „molekulaire asymmetrie" van organische verbindingen en hunne optische aktiviteit, en meer in het bijzonder

[1]) loc.cit.

[2]) L. PASTEUR, Récherches sur la Dissymmetrie Moléculaire; Leçons professées devant la Société Chimique de Paris, (1860).

door die, welke betrekking hebben op de eigenschappen van het druiven- en het wijnsteenzuur en hunne zouten, werd, zooals algemeen bekend is, de weg gebaand om tot dat diepere inzicht van den ruimtelijken bouw der molekulen te geraken, hetwelk tenslotte in de stereochemische beschouwingen onzer dagen is geformuleerd. De slotsom waartoe PASTEUR kwam, kan in het kort aldus worden saâmgevat: in alle die gevallen, waarin eenige stofsoort door eene „asymmetrische” groepeering der atomen in het molekuul gekenmerkt is, moet de mogelijkheid voorzien worden van het optreden dier stof in twee modifikaties, wier daarvoor in aanmerking komende fysische eigenschappen beschreven kunnen worden als eigen te zijn aan stelsels, welke tot elkaar in de verhouding van spiegelbeeldsystemen staan.

Deze uitspraak is in hare algemeenheid vaag genoeg gebleken, om tot menigvuldige commentaren en zelfs tot misverstand aanleiding te hebben kunnen geven. Over het tweede deel dezer slotsom behoeft nauwelijks eenig meeningsverschil te bestaan: uit den aard der zaak blijkt het duidelijk genoeg, dat hier natuurlijk alleen sprake kan zijn van *vektorieele*, nimmer van *skalaire* grootheden. Thermische, kalorische, volumetrische konstanten b.v. zijn derhalve voor beide bedoelde modifikatie's steeds dezelfde; en onder de eigenschappen, welke door vektoren beschreven worden, komen dan nog enkel maar diegene in aanmerking, bij welke de beschrijvende vektorenstelsels met hun spiegelbeeld *niet* dekbaar zijn, of zooals men ook wel zegt: alleen zulke eigenschappen, zooals de optische rotatie, de pyro- en piezoëlektrische verschijnselen, enz. welke niet door centrischsymmetrische, doch door „polaire” vektoren worden voorgesteld. Daarentegen voert het eerste gedeelte van PASTEUR's uitspraak al dadelijk tot de vraag: wat heeft men nu eigenlijk onder die „molekulaire asymmetrie” te verstaan, en onder welke voorwaarden treedt die op? Het blijkt dan ook, dat de invoering van het woord „asymmetrie” [1]) in deze gevallen tot misverstand aanleiding heeft gegeven en tot onjuiste of althans onvolledige opvattingen, — zelfs bij gezaghebbende auteurs, — gevoerd heeft; terwijl het, ondanks het kennelijk gevoel van onzekerheid bij enkelen, de onklaarheid omtrent de voorwaarden waaronder de bedoelde isomerie zal intreden, blijft bestendigen [2]).

De leer der zoogenaamde „asymmetrische atomen” van LE BEL en VAN 'T HOFF heeft, zooals thans algemeen bekend is, eene eerste rationeele omschrijving van die „molekulaire asymmetrie” trachten

1) Bij PASTEUR: „*dis*symmétrie”.
2) Zie o.a. CH. M. VAN DEVENTER, Chemisch Weekblad 10. 1046 (1913).

te brengen. Sedert dien toch is men de aanwezigheid van een n-valent atoom, dat met n ongelijkwaardige substituenten verbonden is, *als de noodzakelijke voorwaarde* gaan beschouwen, waaronder het door PASTEUR bedoelde geval, eener mogelijke spiegelbeeld-isomerie zal intreden; ja zelfs heeft men, zooals GUYE's [1]) suggestieve beschouwingen leeren, den min of meer sterken graad van die molekulaire asymmetrie in onmiddellijk verband willen brengen met de meer of minder groote verschillen, die er bijv. in de *massa's* tusschen die n substitueerende atomen of radikalen bestonden. Daarbij treedt dan blijkbaar de voorstelling op den voorgrond, dat een chemisch molekuul, hetwelk zulk een „asymmetrisch atoom" bevat, ook als ruimtelijk komplex inderdaad door een volledig *gebrek aan symmetrie* gekenmerkt zal zijn, en dus in den vollen zin van het woord „asymmetrisch" moet heeten.

Zoolang men op het standpunt staat, dat inderdaad de gewone *chemische verschillen* der om 't meerwaardige atoom gegroepeerde radikalen, bij dit alles den doorslag geven, is het wellicht in vele gevallen geoorloofd, om het molekuul als een komplex aan te zien, aan hetwelk geene symmetrie-eigenschappen meer eigen zijn. Toch moet er reeds dadelijk op gewezen worden, dat zulks geenszins een *noodzakelijk* besluit is: bij de onbekendheid met den ongetwijfeld zeer gekompliceerden bouw der atomen zelve, is het voorbarig te meenen, dat het molekuul voor andere fysische eigenschappen zich nog niet zeer wel als een min of meer symmetrisch geheel zou kunnen gedragen, aangezien toch het „gemis aan symmetrie-vlakken", gelijk het bij deze uiteenzetting gemeenlijk op den voorgrond pleegt te worden gesteld, bij een ruimtelijk komplex geenszins tot een gemis aan symmetrie behoeft te voeren, noch deze voorwaarde alléén voldoende is, om het optreden der groepeering in twee niet-dekbare spiegelbeeld-vormen als een noodzakelijk gevolg met zich te brengen [2]).

[1]) PH. A. GUYE. Compt. rend. **110**. 744 (1890); Thèse Paris, (1891).

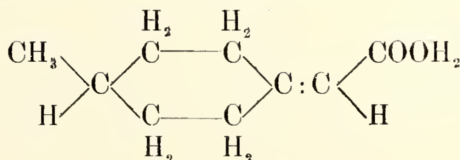
[2]) Wanneer men bijv. de voorstelling huldigt, dat de atomen der verschillende elementen, ondanks hunne verschillende geaardheid, toch struktuurelementen bevatten die aan hen alle gemeen zijn, en dat het juist de ruimtelijke plaatsing dier bestanddeelen (elektronen-stelsels bijv.) zijn, welke de symmetrie der fysische eigenschappen of althans van sommige daarvan, bepaalt, dan volgt dus uit de chemische ongelijkheid der substituenten volstrekt niet, dat het bepalende ruimtelijk stelsel van die struktuur-elementen der atomen, ook noodzakelijk een niet-symmetrisch komplex zou moeten vormen. Zoolang wij niet weten, waarvan de fysische asymmetrie der molekulen eigenlijk afhangt, is het m. i. niet geoorloofd, de chemische ongelijkheid der substituenten als de noodzakelijke voorwaarde voor de fysische asymmetrie aan te zien; zij is hoogstens als eene blijkbaar bijzonder gunstige omstandigheid daarvoor te beschouwen.

In verband met deze onduidelijke voorstellingen omtrent de voorwaarden, waaronder spiegelbeeld-isomerie bij ruimtelijke groepeeringen zal optreden, is het nu van het grootste belang, dat men heeft leeren inzien, dat de aanwezigheid van een „asymmetrisch" hoogerwaardig atoom in den zin van LEBEL-VAN 'T HOFF weliswaar een *zeer gunstig* moment voor het optreden eener zoodanige isomerie is, maar dat de ongelijkheid der substituenten volstrekt niet daarbij als de voornaamste faktor te beschouwen is.

De spiegelbeeld-isomerie moet tenslotte mogelijk zijn in alle die gevallen, waarin, — onverschillig of de substituenten gelijk, dan wel ongelijkwaardig zijn, — de ruimtelijke groepeering in het molekuul, en de ruimtelijke verdeeling der het atoomverband bepalende krachten, aan de bijzondere symmetrie-voorwaarden voldoen, die voor met hunne spiegelbeelden niet-dekbare ruimtelijke konfiguratie's gansch algemeen kunnen worden geformuleerd.

§ **2.** De onderzoekingen der laatste jaren nu, hebben het besluit dat het hierbij in de eerste plaats *alleen* op de ruimtelijke groepeering aankomt, ten volle gerechtvaardigd. Dat vooreerst bijv. de verschillen in *massa* der substituenten, geene maat voor de min of meerdere „dissymmétrie moléculaire" vormen, is o. a. gebleken door FISCHER's [1]) splitsing van het *Propyl-Isopropyl-Cyaanazijnzuur*, welks optisch aktieve komponenten, ondanks de *gelijkheid in massa* der beide koolwaterstof-radikalen, toch eene vrij groote specifieke rotatie (cirka 11°) vertoonen. Dat verder aan het asymmetrische koolstofatoom in zulke molekulen geen andere koolstof-atomen direkt gebonden behoeven te zijn, trachtte het eerst SWARTS te bewijzen, en is nu onlangs ongetwijfeld bewezen door POPE, voor het geval van den *Chloorjoodmethaansulfonzuren Ammoniak* [2]).

En dat nu ook *zonder de aanwezigheid van zulke met ongelijke substituenten verbonden asymmetrische atomen* eene spiegelbeeld isomerie toch optreden kan, werd voor eenige jaren bewezen door de splitsing van het 1-*methylcyklohexylideen*-4-*azijnzuur*:



[1]) E. FISCHER en E. FLATAU. Ber. d. d. Chem. Ges. **42**. 981 (1909).

[2]) W. J. POPE and J. READ. Proceed. Cambridge Phil. Soc. **17** (1914); Trans. Chem. Soc. **105**. 811 (1914).

door POPE, PERKIN en WALLACH [1]), aan welke verbinding, zooals een ruimte-model licht doet erkennen, eene konfiguratie toekomt, welke met haar spiegelbeeld *niet* dekbaar is. De oplosbaarheid dezer en aanverwante stoffen is echter, zooals de heer POPE mij meedeelde, in bijna alle oplosmiddelen *te* groot, om de harmonie met PASTEUR's principe, ook wat betreft de *kristal*vormen, in dit geval direkt te kunnen bewijzen.

De sterkst sprekende argumenten echter voor de bovengenoemde opvatting omtrent de voorwaarden voor 't optreden der spiegelbeeld-isomerie, zijn te ontleenen aan de theoretisch zoo eenvoudige gevallen, welke door de meesterlijke onderzoekingen van A. WERNER het eerst zijn bekend geworden [2]) bij de *luteo-triaethyleendiamine-kobaltizouten,* en die later door hem bij tal van andere zouten met komplexe ionen, o.a. bij de analoge derivaten van het oxaalzuur zijn teruggevonden. Niet slechts, dat deze feiten de door WERNER gewenschte bewijzen leveren voor de juistheid zijner opvatting omtrent eene *ruimtelijke* groepeering der substituenten rondom het meerderwaardige centraal-atoom, — maar tevens vormen zij het onmiddellijk bewijs voor de juistheid der bovengenoemde opvatting, dat het bij de molekulaire „asymmetrie" in den zin als boven opgevat, volstrekt *niet primair* op de *ongelijkheid* der radikalen aankomt, maar *uitsluitend op hunne ruimtelijke groepeering.*

Daarmede is voor de toekomst het vraagstuk gegeven, om experimenteel de voorwaarden te zoeken, waaronder ook bij de uit, in chemischen zin gelijkwaardige bouwsteenen samengevoegde molekulen, eene met haar spiegelbeeld niet-dekbare konfiguratie der atomen eventueel mogelijk zal kunnen zijn. [3])

---

[1]) POPE, PERKIN en WALLACH. Trans. Chem. Soc. **95**, 1789. (1909); POPE en PERKIN, ibid. **99**. 1510 (1910).

[2]) A. WERNER. Ber. d.d. Chem. Ges. **45**. 121. (1912); **47**. 1960, 3093. (1914).

[3]) In dit verband mogen nog kortelijks even de voorwaarden voor het optreden van *niet*-dekbare spiegelbeeldgroepeeringen bij ruimtelijke stelsels beschouwd zijn, en de rol vermeld worden, welke daarbij het meestal op den voorgrond gestelde „gemis aan symmetrievlakken" speelt. Wanneer men als de „symmetrie-elementen", met behulp waarvan zich alle ruimtelijke symmetrieën mathematisch volledig laten beschrijven, kiest: de symmetrie-assen $\left(\text{periode } \frac{2\pi}{n}\right)$ der *eerste*, en die der *tweede* soort (zgn. „assen van samengestelde symmetrie"), — dan zijn alle ruimtelijke konfiguraties, welke *geene* assen der tweede soort bezitten, van hunne spiegelbeelden verschillend. Daaruit volgt, dat ruimtelijke groepeeringen, die met hun spiegelbeelden niet dekbaar zijn, dus alleen *axiale* symmetrie (der *eerste* soort nl.) kunnen bezit-en. Aangezien de as der tweede soort, bij welke $n = 2$ is, beantwoordt aan het zgn. „symmetrie-centrum", en die, bij welke $n = 1$ is, beantwoordt aan de enkele spiegeling aan een vlak, zoo blijkt het, dat „enantiomorfe" strukturen noch een

§ 3. Het is nu echter blijkbaar van groot belang, om juist voor dit theoretisch-eenvoudigste geval, n.l. dat, waarin door de gelijkheid der substituenten, zich de „dissymetrie moleculaire" enkel en alleen door de ruimtelijke groepeering van gelijke dingen openbaart, — het volledige bewijs te leveren, dat ook hiér PASTEUR's principe geheel en al opgaat; m.a.w. moet, naast de tegengestelde optische aktiviteit der verkregen komponenten, ook het bewijs voor hunne kristallonomische enantiomorfie geleverd worden. Het is met dit doel, dat de in het volgende beschrevene onderzoekingen verricht zijn, temeer, daar er gevallen bekend zijn, waarin ook bij onmiskenbare optische aktiviteit van koolstofverbindingen, de enantiomorfie *niet* bewezen kon worden, zooals bijv. indertijd door mij gekonstateerd werd bij het *lupeon* [1]).

Het bewijs voor het optreden der betr. isomeren in enantiomorfe kristalvormen is, volgens WERNER, tot nu toe nog alleen in één enkel geval geleverd, n.l. bij het *rhodiumoxaalzuur kalium*: $\{Rho\,(C_2O_4)_3\}\,K_3 + 1\,H_2O$; daar echter deze kristallen volgens den genoemden onderzoeker *triklien* zouden zijn, zoo kunnen ze blijkbaar in dat geval slechts tot de *pediale* klasse behooren, waarbij van eenige symmetrie in het geheel geen sprake meer is. Bovendien is het bekend, dat ook stoffen, die *niet* optisch-aktief zijn, in deze klasse kunnen kristalliseeren; ja, een in dit verband al zeer sterk sprekend voorbeeld werd destijds door mij gevonden bij het *inaktieve diaethyleendiamine-diïsorhodanato-chromichloride*: [2]) $\left\{Cr\begin{matrix}(Aein)_2\\(NCS)_2\end{matrix}\right\}Cl$, dat toch uit hoofde zijner ruimtelijke konfiguratie evenzeer als eene *racemische* verbinding van twee spiegelbeeldvormen moet worden aangezien. Het optreden dezer triklien-pediale symmetrie is dus voor het strikte bewijs een niet zeer gunstig moment, en het is dus noodig, om het bedoelde kristallografische bewijs in minder twijfelachtige gevallen en aan met hoogere kristallografische symmetrie begiftigde stoffen, afdoende te leveren. In het volgende zal blijken met welk resultaat.

---

symmetrie-centrum, noch een spiegelvlak kunnen bezitten; *het omgekeerde dezer stelling is echter niet waar.* Zoo zijn er bijv. onder de 32 mogelijke symmetrische groepen der kristalkunde ($n = 1$, 2, 3, 4 en 6), er al reeds *drie*, welke *geene* spiegelvlakken bezitten, en toch *niet* van hunne spiegelbeelden verschillen (n.l. als er éene enkele as der tweede soort is, waarvoor ($n = 2$, 4 of 6 is); en er zijn meerdere groepeeringen, die *geen* symmetrie-centrum hebben, en die toch met hun spiegelbeelden dekbaar zijn. Overigens zijn assen der tweede soort, wier orde-getal n door *vier* deelbaar is, nimmer door eene kombinatie van assen der eerste soort met een symmetrie-centrum of met een spiegelvlak te vervangen.

1) F. M. JAEGER. Zeits. f. Kryst. **44**. 568. (1908).

2) F. M. JAEGER. Zeits. f. Kryst. **39**. 579. (1904).

Het moge, alvorens wij tot de beschrijving onzer objekten in Verh. II overgaan, hier nog vermeld worden, dat WERNER vóór korten tijd erin geslaagd is, om ten overvloede te bewijzen, dat voor het optreden der spiegelbeeld-isomerie, de aanwezigheid van *koolstof*-atomen in het molekuul, al evenmin eene noodzakelijke voorwaarde is, en wel door de splitsing van het *dodekamine-hexol-tetra-kobaltibromide* [1]) hetwelk eveneens van het type der triaethyleendiamine-kobaltizonten is, maar in 't geheel geen koolstof meer bevat.

§ **4.** Als materiaal voor dit onderzoek werden de *luteo-triaethyleendiamine-kobalti*-zouten van het type: $\{Co\,(Aein)_3\}\,X_3$, gekozen, waarin X op meerdere wijzen gevariëerd werd, teneinde zooveel mogelijk den zuiveren invloed van het komplexe kation te kunnen vaststellen. Deze zouten werden bereid door van de optisch-aktieve komponenten van het korr. *bromide* uit te gaan, en deze in oplossing om te zetten met de zilverzouten van het salpeterzuur, het chloorzuur, het overchloorzuur, enz., of wel met behulp van de kalium- en de natriumzouten van het joodwaterstofzuur, het rhodaanwaterstofzuur, enz. De optisch-aktieve bromiden werden uit het inaktieve zout gewonnen door de splitsing der korrespondeerende *bromotartraten*, van welke de rechtsche vorm eveneens in de volgende verhandeling beschreven is. De groote stabiliteit der aktieve komponenten, zelfs bij verhitting der oplossingen, kwam bij deze proeven uitermate van pas; auto-racemisatie treedt niet in merkbaren graad in.

Het racemische zout werd op twee wijzen bereid: 1°. door uit te gaan van het *praseo-diaethyleendiamine-dichloro-kobalti-chloride :* $\left\{Co\begin{matrix}(Aein)_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$, en verhitting met 10 %-aethyleendiamine-oplossing; en 2°. door uit te gaan van *purpureo-pentamine-chlorokobaltichloride*: $\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$ en dit door koken aan terugvloeikoeler met overmaat van aethyleendiamine om te zetten. Deze laatste, door PFEIFFER [2]) aangegevene bereidingswijze werd eveneens gevolgd, omdat de beschrijving van het zout bij dezen auteur in enkele details verschilt van die zooals zij bij het volgens de eerste methode gewonnen preparaat luidt. Nochthans leerde het onderzoek, dat ondanks kleine verschillen in den habitus van het racemische zout, de splitsingsprodukten in beide gevallen dezelfde waren, zoodat aan de identiteit van langs beide wegen gewonnen preparaten redelijkerwijze niet getwijfeld kan worden. (Zie Verh. II, bij de beschrijving van het zout.)

---

[1]) A. WERNER. loco cit., 3093 (1914).

[2]) PFEIFFER, Ann. der Chem. **346**, 59, (1906).

Wat nu de spiegelbeeld-isomerie i.c. betreft, zoo kan deze voor het kation in alle deze gevallen worden duidelijk gemaakt, door de volgende beelden, welke uit de bekende WERNER'sche oktaëdrische ruimtegroepeering der zes gelijkwaardige koördinatie-plaatsen rondom het kobalt-atoom, zonder veel bezwaar af te leiden zijn.

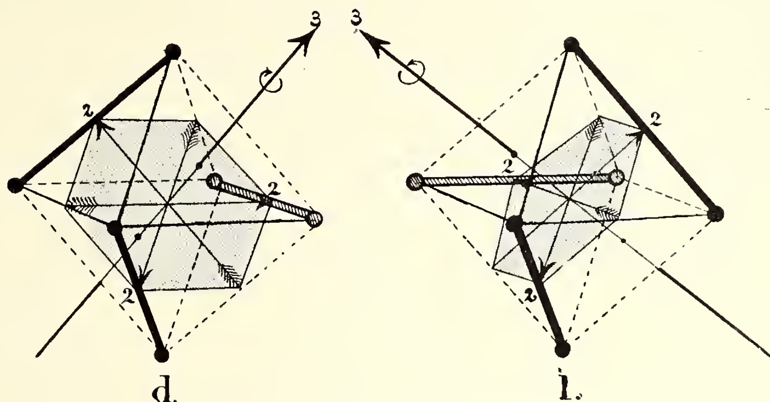
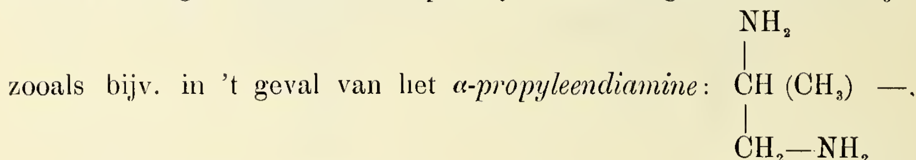


Fig. 1.

Eene nadere beschouwing der symmetrie van deze ruimtelijke groepeeringen, in verband met den plansymmetrischen atomistischen bouw van het aethyleendiamine-molekuul, leert, dat deze komplexe kationen wel degelijk „symmetrisch" zijn en dat zij als symmetrie-elementen bezitten: *ééne* bipolaire drie-tallige hoofd-as, en *drie* polaire, tweetallige assen loodrecht daarop, welke elkaar onder hoeken van 60° (of 120°) snijden; het vlak, waarin deze drie tweetallige assen gelegen zijn, is evenwijdig aan het, in bovenstaande figuren rechts-boven, resp. links-boven liggende oktaëdervlak; voorts is er noch een symmetriecentrum, noch eenig symmetrie-vlak in de struktuur aanwezig. De symmetrie is dus die, welke in de kristalkunde onderscheiden wordt als toekomende aan de vormen der *trigonaal-trapezoëdrische* klasse: deze symmetrie vertoonen bijv. ook de kristallen van den *cinnaber*, van het *kwarts*, van enkele *kamfersoorten*, enz. Evenals bij de kristalvormen dezer stoffen, zijn ook de beide hier schematisch afgebeelde kationen *niet* met hunne spiegelbeelden dekbaar, en zullen dus de betr. zouten in twee modifikaties kunnen optreden, welke zich als rechter- en linkerhand tot elkaar verhouden. Merkwaardig is het, dat van eene vingerwijzing naar zulke trigonale symmetrie wellicht sprake kan zijn in het feit, dat de racemische verbindingen van het *chloride* en het *bromide* met *drie* molekulen water, en, evenals ook het racemische *nitriet*, met schijnbare of reëele *trigonale* symmetrie kristalliseeren (zie Verh. II). Ongelukkiger-

wijze kristalliseeren echter de korrespondeerende antipoden juist met *twee* molekulen kristalwater, terwijl ook de tetragonale of rhombische symmetrie dezer optisch-aktieve zouten, die in meerdere gevallen optreedt, niet zonder meer met de onderstelling van eene trigonale hoofd-as in het kation in verband gebracht kan worden. Trouwens de „trigonale" symmetrie van het racemische bromide zal helaas nog blijken slechts eene *pseudo*-symmetrie te zijn; in werkelijkheid zijn deze kristallen lamellaire vergroeiingen van monokliene struktuur.

Het verdient verder opmerking, dat als de drie gelijke molekulen der tweezurige base eens *niet* plan-symmetrisch gekonstitueerd zijn,



zooals bijv. in 't geval van het *α-propyleendiamine*: NH_2 — $CH(CH_3)$ — CH_2—NH_2 —,

bij eene „analoge" plaatsing der substituenten in het kation weliswaar de drie polaire tweetallige assen als symmetrie-elementen verdwijnen moeten, doch dat de drietallige, — thans polaire —, hoofdsymmetrie-as in zouten van het type: $\{Co\,(Propin)_3\}\,X_3$ tòch nog behouden blijft. De mogelijkheid is echter niet uitgesloten, dat één der drie substituenten daarbij in „omgekeerde" (antiloge) plaatsing ten opzichte der twee andere aanwezig is; dàn zou het kation geen enkel symmetrie-element meer bezitten, en dus wellicht opnieuw aanleiding kunnen geven tot het optreden van twee, zich als spiegelbeelden verhoudende modifikatie's. Ook indien men dus van de mogelijkheid van splitsing van de inaktieve base zelve in eene rechtsche en linksche antipode bij het propyleendiamine, voorloopig nog afziet, kan men voor zouten van het *luteo-tripropyleendiamine*-type een grooter aantal isomeren verwachten; het is niet onmogelijk, dat de bezwaren, die zich naar onze ervaring steeds voordoen, indien men tracht, deze zouten in goede kristallen te verkrijgen, hun oorzaak vinden in het feit, dat men hier eigenlijk met een heel *mengsel* van isomere zouten te doen heeft, hetwelk niet zoo licht tot kristallisatie te breugen zal zijn, als in 't geval van één enkel homogeen lichaam. Ik hoop op de eigenschappen dezer zouten later nader terug te kunnen komen.

§ **5.** Het kristallografische materiaal, hetwelk in den loop dezer onderzoekingen verzameld werd, wordt in de volgende verhandeling in alle bijzonderheden gepubliceerd. De gegevens omtrent de *rotatie* der onderzochte zouten in oplossing en hunne merkwaardige *draaiings-*

dispersie, mogen echter reeds hier eene plaats vinden, aangezien zij er een denkbeeld van kunnen geven, in hoe hooge mate hier inderdaad van „asymmetrische" verbindingen, in den zin door PASTEUR bedoeld, sprake is.

De bepalingen werden met een grooten LIPPICH'schen polarimeter van de firma SCHMIDT en HAENTSCH verricht, welke een driedeelig veld bezat, en met een spektraal-monochromator was voorzien. Door vergelijking met een waterstofspektrum en met die van de metalen: natrium, lithium, calcium en thallium, werd de mikrometerschroef van den monochromator van te voren geijkt. Als lichtbron diende eene NERNST-lamp; de lengte der buizen was bij alle proeven 20 cM.

De golflengten zijn in ÅNGSTROM-eenheden (A. E.) uitgedrukt; het molaire draaiingsvermogen $[m]$ werd berekend uit:

$$[m] = \alpha \frac{V}{l},$$

waarin α de waargenomen rotatie, en l de lengte der buis in cM. is, terwijl V het volume der oplossing in cM.^{3} voorstelt, waarin één grammolekuul der aktieve stof aanwezig is. Om al te groote getallen te vermijden, is overal de waarde: $[m] \cdot 10^{-1}$ aangegeven.

Aan de exacte bepaling der rotatie-dispersie werd in alle gevallen eene grens gesteld door de sterke absorptie der bruinroode of gele oplossingen; daarom konden ook alleen niet te gekoncentreerde oplossingen worden gebruikt.

De nauwkeurigheid der metingen is uit den aard der zaak wat minder groot dan bij kleurlooze oplossingen; een globaal beeld der dispersie werd echter zonder twijfel verkregen.

Waargenomen werd, hoe in de onmiddellijke nabijheid van de grenzen van een absorptie-band, de rotatie een maximum bereikt, om vervolgens zeer snel te dalen, en zelfs van teeken te veranderen. Waarschijnlijk zullen de merkwaardige verschijnselen der anomale rotatie-dispersie, welke door WERNER in enkele gevallen o.a. bij de trioxalo-derivaten, enz. werden gevonden, wel in zoo'n zelfde verband met het optreden van absorptie-banden in het spektrum der oplossingen blijken te staan.

De molekulaire rotatie-dispersie van het *luteo-triaethyleendiaminekobalti-kation* is enorm groot: ter vergelijking is in fig. 2 de dispersie-kromme voor den *rietsuiker* tevens weergegeven.

De temperatuur der oplossingen was 15°—20° C.; speciale proefnemingen bij 10°, 18°, 54° en 98° leerden, dat de rotatie zich met de temperatuur niet op eenigszins belangrijke wijze wijzigde.

Het resultaat dezer metingen is in de volgende tabellen weergegeven; alle rotatie's zijn daarbij op 1 grammolekuul der *watervrije* zouten berekend.

I. *Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltibromide.*

Oplossing A bevatte 0.5720 gram van het waterhoudende zout op 29.89 gram water; het specifiek gewicht bij 150° C. was: 1.010.

Oplossing B bevatte 2.3669 gram waterhoudend zout op 32,56 gram water; het specifiek gewicht bij 15° C. was: 1.035.

Oplossing C bevatte 2.0126 gram gekristalliseerd zout in 31,49 gram water, het specifiek gewicht bij 15° C. was: 1.026.

Bij oplossing *A* waren de grenzen der waarneming wegens de absorptie ongeveer gegeven voor de golflengten: 6900 A.E. en 5420 A.E.; bij *B* en *C* kon niet meer met genoegzame zekerheid worden waargenomen voor golflengten, kleiner dan 5600 A.E.

Golflengte in A. E.	Waargenomen draaiïngen			Molaire draaiïng $[m] \times 10^{-1}$		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
6750	+ 1°.07	—	+ 3°.95	+ 145°.0	—	+ 164°.7
6600	1.37	+ 5°.77	5.46	185.7	+ 212°.4	227.7
6425	1.95	7.84	7.34	264.3	288.6	306.1
6265	2.67	10.02	9.44	361.9	368.9	393.7
6100	3.29	12.97	12.29	445.9	477.5	512.6
5910	4.37	16.47	15.30	592.3	606.4	638.1
5760	5.59	20.77	19.85	757.7	764.7	827.9
5595	7.89	—		1069.4	—	

II. *Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltibromide.*

Oplossing A bevatte 0.5651 gekristalliseerd zout op 25,85 gram water; het specifiek gewicht der oplossing was 1.011 bij 15° C.

Oplossing B bevatte 0.1239 gram van het zout op 26.03 gram water.

Oplossing C bevatte 2.1759 gram waterhoudend zout op 30.11 gram water; het specifiek gewicht der oplossing was bij 15° C,: 1.033.

Oplossing A liet licht door van ca. 6900 A.E. tot 5400 A.E.

Oplossing B tusschen 7000 A.E en 4850 A.E.; *oplossing C* tusschen ongeveer 6900 A.E. en 5700 A.E.

Golflengte in A.E.	Waargenomen draaiïngen			Molaire draaiïng $[m] \times 10^{-1}$		
	A	B	C	A	B	C
6750	— 1°.06	—	— 4°.43	— 126°.2	—	163°.4
6600	1.82	—	6.36	216.8	—	234.6
6425	2.37	—	8.51	282.3	—	313.9
6265	3.16	—	10.23	376.4	—	377.4
6100	3.97	—	12.91	472.8	—	477.0
5910	5.06	—1°.05	16.62	602.6	— 571°.0	613.1
5760	6.60	1.43	21.20	786.1	777.7	782.1
5595	8.81	1.68	—	1049.3	913.6	—
5420	11.95	2.32	—	1423.3	1261.7	—
5260	—	3.25	—	—	1767.4	—
5085	—	4.20	—	—	2284.1	—

Blijkbaar is geen rationeel verband tusschen de afwijkingen dezer getallen en den graad van verdunning waar te nemen. Derhalve werden als middelwaarden voor de konstruktie der dispersie-kromme genomen:

Golflengte in A. E.	Molaire draaiïng $[m] \times 10^{-1}$		Gem.
	Rechtsche zout	Linksche zout	
6750	+ 167°.2	— 163°.4	± 165°.3
6600	206.2	225.7	215.9
6425	282.8	298.1	290.4
6265	374.0	376.9	375.4
6100	480.6	474.9	477.8
5910	603.1	595.6	599.3
5760	797.0	782.0	790
5595	1080	981.5	931
5420	1456	1342	1399
5260	2038	1767	1903
5085	2469	2284	2377
4920	2705	—	2705

In de derde kolom zijn de gemiddelden der absolute waarden uit de tweede kolom vermeld, volgens welke de dispersie-kromme geteekend werd.

III en **IV**. *Rechts en Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobalti-nitraat.*

Op analoge wijze als zooeven voor de beide bromiden werd aangegeven, zijn de dispersie-krommen voor de overige zouten gekonstrueerd.

Bij het rechtsche nitraat werd eene oplossing genomen, die 0.2085 gram zout in 30.21 gram water bevatte; de getallen voor het linksche nitraat hebben betrekking op eene oplossing die 0.2534 gram zout in 30.52 gram water bevatte. Het specifiek gewicht was niet merkbaar van dat van zuiver water verschillend.

Voor waarden van λ van 5085 A.E. en kleiner, werden de instellingen te onzeker.

Golflengte in A. E.	Waargenomen rotatie		Molaire rotatie : $\times 10^{-1}$		Gem.
	Rechtsche zout	Linksche zout	Rechtsche zout	Linksche zout	
6600	+ 0°44	— 0°62	+ 136°5	— 158°8	± 147°7
6425	0.66	0.85	204.7	217.7	211.2
6265	0.92	1.07	285.4	274.0	279.2
6100	1.17	1.43	362.9	366.2	364.5
5910	1.56	1.80	483.9	461.0	472.5
5760	2.10	2.33	651.3	596.8	624.0
5595	2.98	3.18	924.3	814.5	870.0
5420	3.88	4.23	1203.0	1083.0	1143.0
5260	5.36	5.65	1663.0	1447.0	1555.0

V en **VI**. *Rechts- en linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltijodide.*

De getallen hebben bij het rechtsche zout betrekking op eene oplossing, welke 0.1775 gram gekristalliseerd zout (met 1 H_2O) in 30.01 gram water bevatte; bij het linksche zout was deze koncentratie: 0.1679 gram zout op 30.20 gram water.

Boven $\lambda = 6600$ en beneden $\lambda = 4920$ wordt bijna geen licht meer doorgelaten.

Golflengte in A. E.	Waargenomen rotatie		Molaire rotatie: × 10−1		Gem.
	Rechtsche zout	Linksche zout	Rechtsche zout	Linksche zout	
6600	+ 0°39	—	+ 211°4	—	211°4
6425	0.50	— 0°83	271.1	276°1	273.6
6265	0.67	0.61	363.2	352.1	357.1
6100	0.86	0.82	466.2	473.3	469.7
5910	1.08	1.06	585.5	611.9	598.7
5760	1.45	1.32	786.1	762.0	774.0
5595	1.93	1.90	1046.0	1097.0	1072.0
5420	2.60	2.53	1409.0	1460.0	1435.0
5260	3.40	—	1843.0	—	1843.0
5085	3.98	—	2158.0	—	2158.0

VII en **VIII**. *Rechts- en linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltirhodanide.*

De rechtsdraaiende oplossing bevatte 0.2065 gram van het zout in 30.20 gram water; de linksdraaiende evenzoo: 0.2455 gram van het zout in 30.15 gram water. Boven $\lambda = 6600$ A.E. en beneden 5260 A.E. was de instelling van den polarimeter reeds niet meer betrouwbaar.

Golflengte in A. E.	Waargenomen rotatie		Molaire rotatie: × 10−1		Gem.
	Rechtsche zout	Linksche zout	Rechtsche zout	Linksche zout	
6425	+ 0°54	— 0°76	+ 164°3	— 194°4	± 179°3
6265	0.81	1.12	246.5	286.6	266.6
6100	1.40	1.47	426.0	376.1	401.1
5910	1.56	1.98	474.7	506:6	490.7
5760	1.80	2.60	547.7	665.2	616.5
5595	2.18	3.55	663.4	908.3	781.3
5420	—	5.20	—	1330.0	1330.0

IX *en* **X**. *Rechts en linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltiperchloraat.*

De rechts- en linksdraaiende oplossingen hadden beide eene zelfde

Golflengte in A. E.	Waargenomen draaiïng	Molaire rotatie × 10−1
6600	−0°.24	— 212°.3
6425	0.37	327.3
6265	0.46	406.9
6100	0.50	444.1
5910	0.58	513.1
5760	0.84	743.1
5595	1.13	999
5420	1.59	1407
5260	2.04	1804
5085	2.93	2592

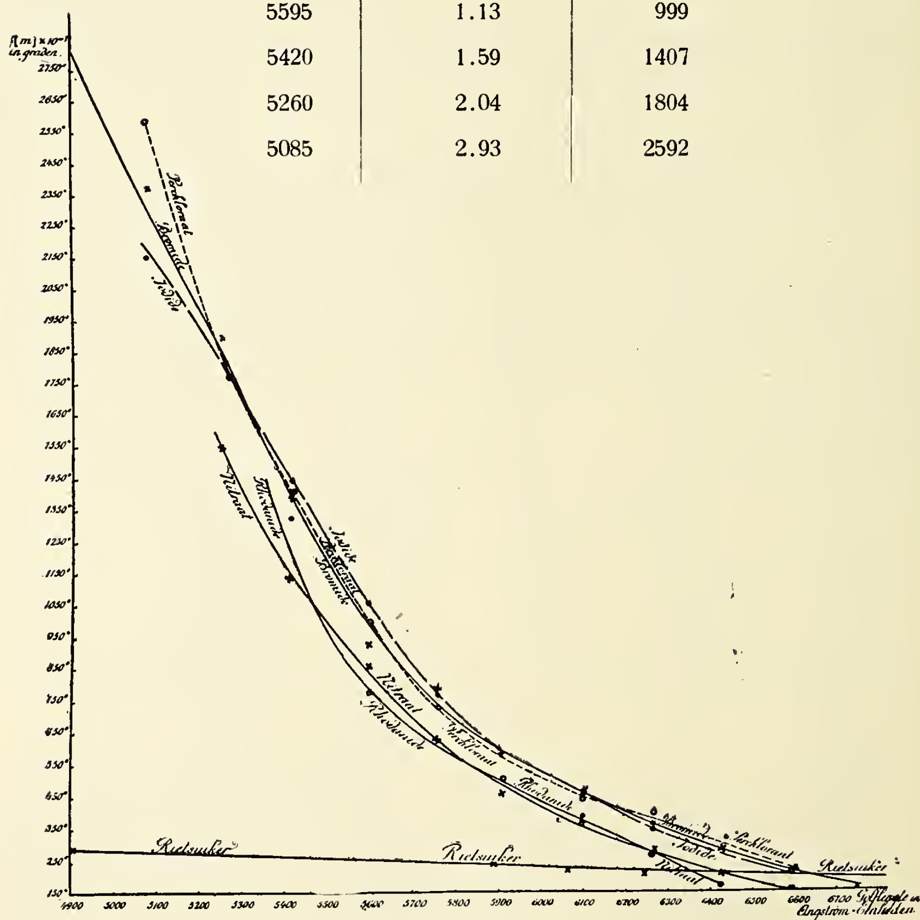


Fig. 2. Rotatie-dispersie der Luteo-Triaethyleendiamine-Kobalti-zouten.

koncentratie van 0.1743 gram zout in 30.37 gram water. Zij lieten licht door tusschen de golflengten 6600 *A. E.* en 4920 *A. E.* De getallen voor links- en rechtsdraaiend zout waren binnen de grenzen der waarnemingsfouten gelijk; hieronder zijn alleen de getallen voor het linksche zout medegedeeld.

Ter onderlinge vergelijking der dispersie bij de verschillende zouten, zijn hier de *gemiddelde* waarden voor de molaire rotatie's nog eens bijeengeplaatst:

Golflengte in A. E.	Molaire rotatie $\times 10^{-1}$ bij				
	Bromiden	Jodiden	Nitraten	Perchloraten	Rhodaniden
6750	165°	—	—	—	—
6600	216	211°	148°	212°	—
6425	290	274	211	327	179°
6265	375	357	279	407	267
6100	478	470	364	444	401
5910	599	599	472	513	491
5760	790	774	624	743	616
5595	931	1072	870	999	781
5420	1399	1435	1143	1407	1330
5260	1903	1843	1555	1804	—
5085	2377	2185	—	2592	—
4920	2705	—	—	—	—

Uit dit overzicht, en de fig. 2 is terstond te zien, dat vooreerst de enorme grootte der dispersie en het globale verloop der dispersiekrommen in alle gevallen op analoge wijze voor den dag komt, zoodat daarmede de overheerschende invloed van het komplexe kation boven allen twijfel verheven wordt. Die overheerschende invloed van de konfiguratie van het komplexe kation in deze soort van verbindingen komt, zooals ik reeds vroeger (Zeits. f. Kryst. **39**. 575 (1904) op den voorgrond stelde, ook ongetwijfeld tot uiting in de kristallononische familie-verwantschap van deze en dergelijke kobalt-zouten. De waarschijnlijkheid der oktaëdrische of pseudo-oktaëdrische konfiguratie der zes koördinatie-plaatsen om het centrale metaalatoom, wordt zeer wel geïllustreerd door het feit, dat niet alleen de meeste dezer

zouten hooge kristallografische symmetrie bezitten (zie p. 574 der geciteerde verhandeling), maar dat ook in het geval der optisch-aktieve *triaethyleendiamine*-zouten overal *rhombische* of *tetragonale* symmetrie voorhanden is, met veelal eene parameterverhouding, die rondom waarden van 0.82 tot 0.86 heenslingert.

Echter is het evenzeer duidelijk, dat die rol van het kation ongetwijfeld wordt *gewijzigd*, door de aanwezigheid van de verschillende anionen: Br', J', NO_3', $Cl\,O_4'$ en CNS' in de oplossingen; en wel blijkt het, dat de invloed van de *halogeen-* of *halogeen-bevattende* ionen aanzienlijk verschilt van die der ionen NO_3' en CNS'; welke invloed zich in de *grootere* waarden van $[m]$ bij dezelfde golflengten bij de zouten der eerste rubriek, in vergelijking met die der tweede groep, duidelijk verraadt. Het duidelijkst is dit te zien bij de golflengten, waarvoor de metingen het nauwkeurigst kunnen plaats grijpen; die invloed blijkt in het algemeen bij de grootere golflengten het sterkst uitgesproken te zijn:

A.E.	Gemiddelde waarde van $[m]\times 10^{-1}$ bij bromiden, jodiden en perchloraten:	Δ	Idem, bij rhodaniden en nitraten:	Δ
6265	380°		273°	
		84		109
6100	464		382	
		106		100
5910	570		482	
		189		138
5760	759		620	
		242		211
5595	1001		831	

De vraag, of deze invloed met een nog niet geheel voltooide elektrolytische dissociatie in de oplossing mogelijkerwijze in direkt verband staat, zou opgelost moeten worden door de bepaling van $[m]$ voor oneindig groote verdunningen; echter zijn de metingen wegens de hinderlijke absorptie der gekleurde oplossingen niet met genoegzame nauwkeurigheid te verrichten, om ondubbelzinnig over de aldus gestelde vraag licht te kunnen verschaffen.

§ 7. Terwijl derhalve nu eenerzijds de tegengestelde optische aktiviteit dezer komplexe zouten door het voorgaande boven elken twijfel verheven moet schijnen, zal het thans onze taak zijn, om het tweede deel van Pasteur's uitspraak, nl. voor zoover het de met die aktiviteit noodzakelijk gepaarde enantiomorfie der antipoden betreft, aan de uitkomsten van het kristallografisch onderzoek te toetsen.

Zooals in de volgende verhandeling meegedeeld zal worden blijkt het nu merkwaardigerwijze, dat het optreden van spiegelbeeldvormen bij deze antipoden *slechts in enkele gevallen* kan bewezen worden, terwijl in de meeste er niet alleen geen enkele grond bestaat, om zulk eene enantiomorfie waarschijnlijk te achten, maar zelfs de afwezigheid daarvan, en het optreden van volvlakkige vormen, duidelijk kan aangetoond worden.

Wij zijn daardoor genoodzaakt, om, in tegenstelling met het thans nog algemeen geldende dogma omtrent het verondersteldе noodzakelijke verband tusschen de optische aktiviteit der kristalmolekulen en de slechts axiaal-symmetrische konfiguratie der molekulaire struktuur in hunne kristallen, thans aan te nemen, dat optisch-aktieve molekulen ook wel tot molekulaire strukturen kunnen worden saamgevoegd, welke de symmetrie van de aan volvlakkige kristallen beantwoordende strukturen bezitten; evenals omgekeerd bijv. bij kristallen als die van het natriumchloraat, de als spiegelbeeld zich verhoudende molekuulstrukturen toch gevormd zijn uit optisch-*in*aktieve molekulen.

Eigenlijk kon van alle onderzochte zouten dezer reeks, enkel en alleen bij de *nitraten* en de *perchloraten* het optreden eener „hémiédrie non superposable" boven allen twijfel bewezen worden. In alle andere gevallen was zij *niet* aanwezig [1]), of mogelijk ook in zóó uiterst zwakke mate tot uitdrukking gekomen, dat geen enkel redelijk argument meer voor haar optreden kon worden aangevoerd; bij het *iodide* en *rhodanide* integendeel was zelfs alle evidentie ten gunste van holoëdrische symmetrie voorhanden, ondanks de toch werkelijk kolossale bedragen (tot $[m] = 21000°$!) der optische aktiviteit in oplossing.

Ook alle proefnemingen, om door het brengen van andere zouten in de oplossingen, den kristalhabitus zóó te wijzigen, dat het optreden van axiaal-symmetrische vormen werd bewerkt, waren geheel zonder resultaat.

De kristalvormen van het rechtsche en linksche *bromide* bijv. bleven onder de meest gevarieerde omstandigheden bij beide antipoden steeds identiek: zoo werden bijv. in broomnatriumhoudende oplossingen dunne naaldvormige kristallen verkregen, die echter weer bij beide zouten gelijk waren, en die blijkbaar niet anders dan als volvlakkige vormen konden worden opgevat.

Zoover de ervaring thans gaat, kan men, bij gemis aan elk argument vóór, en in het bezit van menige aanwijzing tegen het optreden van enantiomorfe vormen, de axiaal-symmetrische natuur der rechts-

[1]) Zooals uit *ets*-proeven bleek.

en linksdraaiende kristallen in deze gevallen redelijkerwijze niet langer blijven volhouden.

§ 8. Wanneer wij dus nu de hier vermelde en later in bijzonderheden mee te deelen feiten samenvatten, dan kan als bewezen gelden, dat de *luteo-triaethyleendiamine-kobalti*-zouten alle, — overeenkomstig het beginsel van PASTEUR, — aan eene met haar spiegelbeeld niet-dekbare ruimtelijke konfiguratie in hunne molekulen, zonder uitzondering eene enorme optische aktiviteit in oplossing paren; dat echter de enantiomorfie der kristalvormen weliswaar *kan* optreden, doch blijkbaar *niet* steeds *moet* optreden, of althans, ondanks de kolossale waarden voor de rotatie, zóó zwak uitgesproken is, dat zij niet meer aantoonbaar is. Daaruit kan men dan voorts het besluit trekken, dat de optische aktiviteit der molekulen wel hoofdzakelijk bepaald wordt door de in PASTEUR's zin opgevatte „asymmetrische konfiguratie" der substituenten, en zelfs enorme bedragen kan hebben in die gevallen, waarin zulke „onsymmetrisch"-gegroepeerde subsituenten *chemisch identiek* zijn. Maar voor het optreden der kristal-enantiomorfie weegt daarnaast ongetwijfeld de *chemische ongelijksoortigheid* dier substituenten blijkbaar het zwaarst: in dien zin is de beteekenis van de LE BEL-VAN 'T HOFF'sche „asymmetrische atomen" voor het geheele probleem meer begrijpelijk geworden. Eigenlijk moet men dus in de beschouwing van het vraagstuk *twee* invloeden onderscheiden: *a*) die der met haar spiegelbeeld niet-dekbare ruimtelijke groepeering, — onverschillig of de substituenten gelijk, dan wel ongelijk zijn, en of het molekuul nog andere aanwijsbare symmetrie-elementen (assen der eerste soort) bezit, ja dan neen; en *b*) de min of meer sterk uitgesproken chemische verschillen tusschen die op de sub *a*) genoemde wijze gegroepeerde molekuulbouwsteenen. De invloed sub *a*) bepaalt in hoofdzaak het verschijnsel der optische aktiviteit, die sub *b*) de min of meer sterk uitgesproken enantiomorfie der kristalstruktuur, en daarmee de polariteit van homologe richtingen daarin. Het geval der „asymmetrische atomen" is dus alleen als een blijkbaar *uiterst gunstig moment* voor het tot stand komen van het komplete, in PASTEUR's principe geformuleerde, verschijnsel te beschouwen: beide invloeden zijn daar op elkaar gesuperponeerd, omdat in de meeste gevallen, waarin aan *b*) voldaan is, ook aan *a*) voldaan wordt. Heeft men den invloed *b*) niet, doch alleen dien, welke sub *a*) genoemd werd, — zooals in het door ons gekozen eenvoudige geval der onderzochte kobalti-zouten, — dan *kan* nog wel een enantiomorfe bouw in den vasten toestand tot uiting komen; maar hij kan ook blijkbaar geheel ontbreken of niet aan te toonen zijn. In ons geval behoort onder de omstandigheden,

die de uiting eener enantiomorfie beheerschen, oogenschijnlijk de geaardheid van het elektronegatieve bestanddeel (anion) van het zout: alleen bij diè kobalti-verbindingen toch, wier anionen meerdere *zuurstof*atomen bevatten, openbaart zich nog de enantiomorfie der struktuur op duidelijke wijze [1]). De toekomst zal moeten leeren, in hoeverre die invloed der *O*-houdende radikalen essentieel en dan algemeen mag heeten, en zoo ja, waarop hij feitelijk berust.

In elk geval is het thans wel duidelijk geworden, dat bij het door Pasteur ontdekte verschijnsel, de optische aktiviteit der molekulen eenerzijds, en de enantiomorfie der kristalvormen, alsmede de daaraan verbonden verschijnselen der pyro- en piëzo-elektriciteit anderzijds, eene *niet* gelijkwaardige rol spelen. Nader en meer uitgebreid onderzoek in deze richting zal moeten leeren, welk aandeel de bijzondere bouw van het molekuul inderdaad bij het tot stand komen van elk dier kategoriën van fysische verschijnselen heeft.

Groningen, Maart 1915.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium
der Rijks-Universiteit.

(Het *tweede* gedeelte zal worden opgenomen in het verslag der volgende vergadering).

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer F. A. F. C. Went, namens den Heer M. J. Sirks, een exemplaar van diens dissertatie „*Indisch natuuronderzoek*” ten geschenke aan.

Wegens het houden der vereenigde vergadering van beide Afdeelingen der Akademie op Zaterdag 24 April a.s. wordt, op voorstel van den Voorzitter besloten als datum der volgende Afdeelingsvergadering vast te stellen Vrijdag 23 April a.s.

De vergadering wordt gesloten.

---

[1]) In dit verband moge opgemerkt worden, dat zulk eene enantiomorfie als bij de *nitraten* en *perchloraten* ($(ClO_4)'$- en $(NO_3)'$-ionen), ook nog kon worden gekonstateerd bij de rhombische *dithionaten* ($(S_2O_6)''$-ionen). De kristallen dezer verbinding, die sterk waterhoudend zijn, verweeren echter zóó bijzonder snel, dat geene nauwkeurige metingen mogelijk waren; daarom ontbreekt de beschrijving dezer eveneens rhombische zouten hier.

E R R A T A.

In het Verslag der Vergadering van 30 Mei 1914:

p. 179, tabel I, in de kolom $W_{Pt'_I}$ leze men 26.988 i. pl. v. 26.908.

p. 181, r. 1 v. b.: i. pl. v. $-243-243\frac{W}{W_0}$ leze men $-243+243\frac{W}{W_0}$.

p. 182, in de tabel: in de kolom met het hoofd $10^5 \Delta R$ leze men 244 i. pl. v. 237,

vóór de getallen van de kolom met het hoofd $R-1$ plaatse men een — teeken.

---

13 April, 1915.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Vrijdag 23 April 1915.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1° Een bericht van den Heer F. A. H. Schreinemakers, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 12 April 1915 met bericht dat de benoemingen van den Heer H. A. Lorentz tot Voorzitter en van den Heer D. J. Korteweg tot Onder-Voorzitter der Wis- en Natuurkundige Afdeeling door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Voor kennisgeving aangenomen.

De Voorzitter verwelkomt den Correspondent der Afdeeling, den Heer W. T. de Vogel, die tijdens zijn verblijf in Nederland voor het eerst een vergadering der Afdeeling bijwoont.

Dierkunde. — De Heer Max Weber leest het Jaarverslag van het *„Zoologisch Insulinde-Fonds"* over 1914, dat luidt als volgt:

Gevolg gevende aan de bepalingen van artikel 8 van de Statuten van het „Zoologisch Insulinde-Fonds", hebben wij de eer verslag uit te brengen over de werkzaamheden der Commissie van uitvoering van genoemd fonds gedurende het jaar 1914.

In ons verslag over het jaar 1913 werd medegedeeld, dat het Bestuur der Kon. Akademie van Wetenschappen bij schrijven N°. 37 van 28 Juni 1913 goedgevonden had, op voorstel van onze Commissie een subsidie van *f* 350 toe te staan aan de Nederlandsche Entomologische Vereeniging.

Genoemde Vereeniging heeft hiermede buitengewone onkosten, veroorzaakt door de uitgave van een Supplementdeel van haar Tijdschrift kunnen bekostigen, welk supplement-deel materiaal behandelt, dat in den Indischen Archipel verzameld was.

Ons medelid Prof. A. A. W. Hubrecht ging 13 April op reis naar Zuid-Afrika om embryologisch materiaal te verzamelen. Hij keerde in September terug, maar zijn geschokte gezondheid maakte het

houden van eene vergadering niet meer wenschelijk. Trouwens de tijdsomstandigheden waren niet van dien aard om aanleiding te geven tot besprekingen omtrent het Zoologisch Insulinde-Fonds.

Vooruitloopende op het volgende verslagjaar, kunnen wij niet zwijgen over het groote verlies, dat onze Commissie getroffen heeft door het overlijden van ons medelid Prof. A. A. W. HUBRECHT, die zooveel voelde voor hetgeen het Fonds beoogde.

De daardoor in de Commissie ontstane vacature dient volgens Artikel 5 der Statuten aangevuld te worden door een lid benoemd door de Afdeeling der Wis- en Natuurkundige Wetenschappen der Kon. Akademie van Wetenschappen.

De Commissie van uitvoering voor het Zoologisch Insulinde-Fonds:
(*get.*) MAX WEBER, *Voorzitter.*
(„) C. PH. SLUITER, *Secretaris.*

Op voorstel van den voorzitter, wordt de vacature, ontstaan door het overlijden van den Heer A. A. W. HUBRECHT, aangevuld door de benoeming van den Heer K. MARTIN tot lid der Commissie van uitvoering voor het „Zoologisch Insulinde-Fonds". De Heer MARTIN verklaart de benoeming aan te nemen.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over* PASTEUR'*s Beginsel betreffende den Samenhang van Molekulaire en Fysische Asymmetrie*". II.

(Mede aangeboden door den Heer H. HAGA).

Aangeboden in de zitting van 27 Maart 1915.

§ 1. In het volgende worden de kristallografische gegevens medegedeeld, waarop de in het vorige artikel[1]) gehouden beschouwingen gegrond zijn.

I. Racemisch Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltibromide.

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,Br_3 + 3\,H_2O$.

Deze verbinding werd op twee wijzen bereid: 1°. Uit *praseo-diaethyleendiaminedichlorokobaltichloride* $\{Co\,(Aein)_2\,Cl_2\}\,Cl$, door verwarmen met aethyleendiamine en afscheiding met behulp eener oplossing van broomnatrium; 2°. Door verhitten van *purpureo-pentaminechlorokobaltichloride*: $\left\{Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$, met drie molekulen aethyleen-

[1]) Zie deze Verslagen, Vergadering van Maart 1915.

diamine aan terugvloeikoeler, en afscheiden met broomnatrium.

A. Het volgens den sub 1 aangegeven weg bereide zout zet zich uit de bruingele oplossingen af in den vorm van hexagonale plaatjes van bruinroode of oranjeroode kleur, of als hexagonale, kortprismatische zuilen (fig. 1*a* en 1*b*). *Pseudo-ditrigonaal-skalenoëdrisch*; eigenlijk *monoklien*.

$$a : c = 1 : 0.6794.$$

De verbinding is bijna volkomen isomorf met het overeenkomstige chloride; de splijtbaarheid echter verschilt bij de twee zouten.

Waargenomen vormen: $c = \{0001\}$, veelal vóórheerschend, en goed reflekteerend; $m = \{10\bar{1}0\}$, vaak sterk ontwikkeld, doch meestal met geknikte vlakken, welke meervoudige spiegelbeelden leveren; $r = \{10\bar{1}1\}$, soms smal, dan weer vrij breed; $r' = \{10\bar{1}\bar{1}\}$, vaak ontbrekend, meermalen zeer smal, en zelden even sterk ontwikkeld als r; wellicht $s = \{42\bar{6}3\}$, soms als uiterst smalle afstomping zichtbaar.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$r : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	*38° 7′	—
$r : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	51 50	51°53′
$m : m = (10\bar{1}0) : (01\bar{1}0) =$	60 2	60 0
$c : s = (0001) : (42\bar{6}3) =$	*ca.* 54°	54 9
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) =$	—	64 38

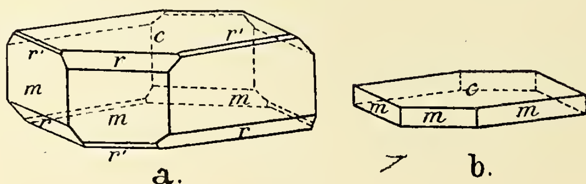
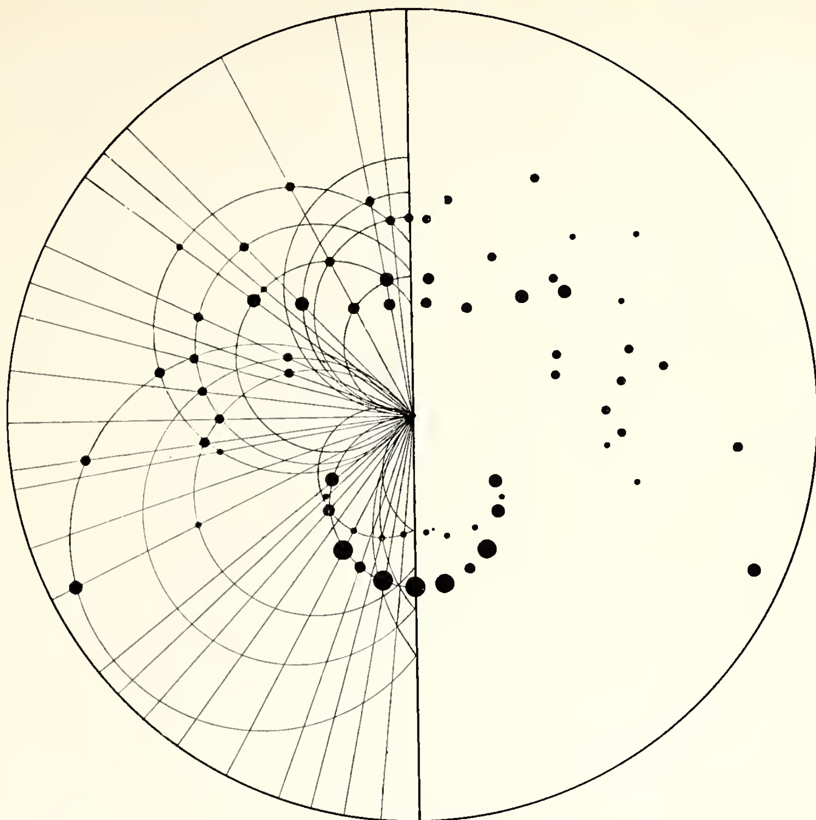


Fig. 1.
Racemisch Triaethyleendiamine-Kobaltibromide.

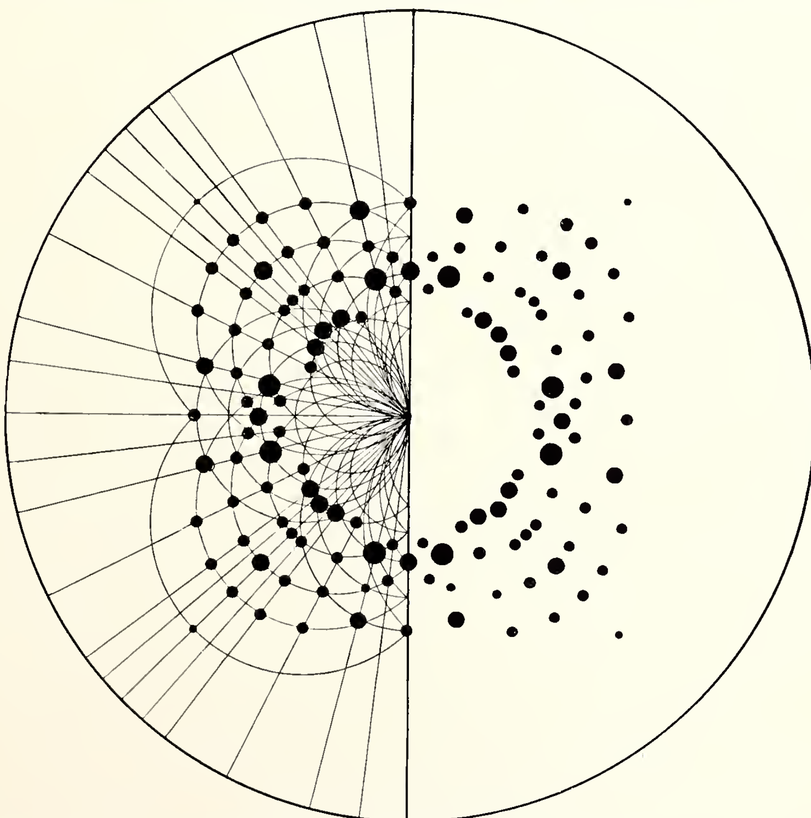
Volkomen splijtbaar volgens {0001}. Plaatjes loodrecht op de *c*-as worden echter tusschen gekruiste nicols, in parallel gepolariseerd licht, in geen enkelen stand geheel en al donker. Zij schijnen soms uit lamellen parallel aan (0001) opgebouwd te zijn, evenals de bekende mica-kombinatie's van Reusch en Mallard; daarop zouden ook de vrij vaak waargenomen hoek-anomaliën der kristallen kunnen wijzen.

De kristallen zijn optisch-éénassig; de dubbelbreking is van negatief karakter. Zij vertoonen geene cirkulairpolarisatie; hun dichroïsme is duidelijk merkbaar: op $\{10\bar{1}0\}$ voor trillingen evenwijdig aan de *c*-as oranjerood, voor zulke loodrecht daarop, oranjegeel. Het specifiek gewicht der kristallen werd pyknometrisch bij 25° C bepaald op:

F. M. JAEGER, „Onderzoekingen over Pasteur's Beginsel betreffende den samenhang van Molekulaire en Fysische Asymmetrie." II.



A. Stereografische Projektie van het Röntgenogram van het pseudo-ditrigonale, racemische [Co (Aein)$_3$] Br$_3$ + 3 H_2O, loodrecht op de *c*-as.



B. Stereografische Projektie van het Radiogram van rechts- en linksdraaiend [Co (Aein)$_3$] + 2 H_2O, loodrecht op de *c*-as.

$d^{25°}_{4°} = 1,845$; het molekuulvolume[1]) is dus: 577.8, en de topische parameters worden: $\chi : \omega = 10,9400 : 7,4328$.

B. De uit het *purpureo-dichlorozout* verkregen stof kristalliseerde uit water in den vorm van hexagonale plaatjes, welke meestal, behalve *c* en *m*, ook nog *r* en *r'* vertoonen. Zoowel 't optische karakter als de hoekwaarden stemmen geheel overeen met die van 't in 't voorafgaande beschreven zout. Bij de splitsing met behulp van 't bromotartraat werden dezelfde optisch-aktieve vormen verkregen, welke hier verderop beschreven zijn; ook het *d*-bromotartraat was identiek met dat, hetwelk uit het op de eerste wijze bereide zout verkregen werd. Er is geen twijfel aan, of de beide bromiden zijn identiek; ook het specifieke gewicht der kristallen bij 25° C.: 1,842, — wettigt dat besluit.

Met vriendelijke hulp van collega Haga werd van deze hexagonale plaatjes een fraai radiogram verkregen. De stereografische projektie is op plaat I, in *A* weergegeven. Het blijkt, dat er in het beeld van eene ditrigonale symmetrie geen sprake is; de foto vertoont slechts één enkel symmetrie-vlak, alsof er slechts eene monoklien-domatische symmetrie aanwezig is. Vooralsnog is daarvoor geen andere verklaring te geven, dan deze, dat het kristal eene pseudo-trigonale lamellairvergroeiing van monokliene individuen is; merkwaardig is in elk geval daarbij de zeer volkomen toenadering van het komplex tot een echt ditrigonaal kristal, terwijl het dan toch nog altijd vreemd moet schijnen, dat zich in het Röntgenogram slechts één enkel symmetrie-vlak openbaart.

II. Rechtsdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltibromide.

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,Br_3 + 2\,H_2O$.

Deze verbinding werd verkregen door omzetting van het racemische zout in oplossing met behulp van zilver-*d*-tartraat in de korr. *bromo-d-tartraten* en gefraktioneerde kristallisatie daarvan. Het *d-bromo-d-tartraat,* dat zich in fraaie, hier in 't volgende tevens beschrevene kristallen, het eerst afzet, werd met *HBr* in 't rechtsdraaiende bromide omgezet; evenzoo geschiedde met het *l-bromo-d-tartraat,* dat alleen als kolloïdale massa kon gewonnen worden. De rotatie's der zouten in oplossing bleken inderdaad gelijk en tegengesteld te zijn.

Groote, soms 1 cm^3 in volume metende, bruinroode, meest dikprismatische kristallen, met fraai ontwikkelde, glanzende vlakken.

---

[1]) In het volgende is bij de racemische verbindingen voor de berekening der topische parameters, steeds $2M$ in plaats van het enkele molekuulgewicht M gebezigd. De racemische verbinding bestaat hier ongetwijfeld ook nog in de oplossingen der zouten.

Zij zijn meest volgens twee parallele vlakken van m afgeplat; ook werden wel de dodekaëderachtige kristallen waargenomen welke bij de linksche antipode beschreven zijn.

Ditetragonaal-bipyramidaal.

$a : c = 1 : 0,8399.$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, meestal vóórheerschend, soms meervoudige reflexen leverend; $o = \{101\}$, met groote, glanzende vlakken, welke zeer nauwkeurige meting mogelijk maken; $\omega = \{201\}$, goed ontwikkeld, ontbreekt echter vaak. (fig. 2*a* en 2*b*).

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : o = (101) : (011) =$	*54° 8½	—
$m : o = (101) : (110) =$	62 56	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	90 1	90 0
$o : \omega = (101) : (201) =$	18 59	19 12
$\omega : m = (201) : (110) =$	52 36	52 35

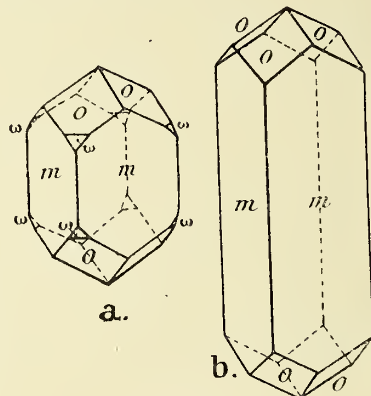


Fig. 2.
Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltibromide.

Geene duidelijke splijtbaarheid werd gevonden.

Op {110} rechte uitdooving; de kristallen zijn niet merkbaar dichroïtisch. Zij zijn optisch-éénassig; hunne dubbelbreking is negatief. Zij vertoonen sterke cirkulairpolarisatie: een plaatje, loodrecht op de optische as geslepen, bleek sterk rechtsdraaiend te zijn; voor 't doorgelaten oranjeroode licht, ongeveer 25° tot 30° voor 1 mm. dikte; indien een gelijkgeöriënteerd plaatje van het linksdraaiende zout er mede gekombineerd wordt, ziet men de *Airy*'sche spiralen zeer duidelijk, en wel, vier armen in de richting van den draaiingszin van de wijzers van een uurwerk gekeerd, als het rechtsche plaatje het bovenste is.

Het specifiek gewicht der kristallen was bij 25,1° C: $d\frac{25°}{4°} = 1,971$; het molekulaire volume is dus: 261.29, en de topische parameters zijn:

$$\chi : \psi : \omega = 6,7759 : 6,7759 : 5,6910.$$

Met eene verdunde oplossing van kaliumchloraat konden tenslotte op {110} etsfiguren in den vorm van ruiten of langgerekte zeshoeken worden verkregen; zij waren symmetrisch naar een horizontaal en

vertikaal vlak. Op grond daarvan kan dus aan de kristallen *geene* tetragonaal-trapezoëdrische symmetrie toekomen, maar deze moet ditetragonaal-bipyramidaal zijn.

Over de rotatie in oplossing en hare dispersie zie men de gegevens in de vorige verhandeling.

Het radiogram was te onvolkomen, om direkt afgedrukt te worden. Derhalve is er in *B* op plaat *I* eene stereografische projektie van weergegeven. Daaruit blijkt, dat het röntgenogram alle symmetrie-elementen van een ditetragonaal-bipyramidaal kristal bezit, o.a. zijn de vier symmetrie-vlakken, en de viertallige hoofd-as duidelijk te onderscheiden. Werkelijk bleek de foto voor het linksche zout, hoe onduidelijk ook, *identiek* te zijn met die voor het rechtsche zout. Tot dusverre vonden wij deze, door de gewone theorie der kristal-symmetrie geeischte *identiteit van de radiogrammen van enantiomorfe kristallen*, steeds bewaarheid: bij *kwarts*, *cinnaber*, enz. Echter zijn wij bij deze onderzoekingen tegelijk op zeer merkwaardige feiten gestuit, waarover in deze Verslagen (Maart 1915) nader bericht is, en die ondanks het zoo juist genoemde feit toch aan de volledige juistheid der veronderstellingen bij de geijkte verklaringswijze voor de optredende symmetrie der radiogrammen eenigen twijfel wekken moeten. In elk geval is het *niet* mogelijk gebleken, om langs dezen weg het optreden eener enantiomorfie aan te toonen.

Bij alle proeven, om door kristallisatie van het zout in neutrale, zure of alkalische oplossingen, mèt en zonder andere zouten in oplossing, te geraken tot begrenzingsvormen, welke de hemiëdrie zouden kunnen bewijzen, werden *steeds* volvlakkige vormen verkregen. Dit, in verband met de (hier overigens vrij onbevredigende) etsproeven, moet wel tot het besluit voeren, dat *geene* hemiëdrie kan gekonstateerd worden.

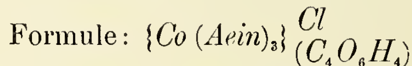
De rotatie der kristallen zou dus enkel aan de hun opbouwende, optisch-aktieve molekulen moeten worden toegeschreven, zelfs bij holoëdrische struktuur van het molekuulsysteem. Zooals het natrium-chloraat een zout is, welks niet-aktieve molekulen tot eene rotatie-veroorzakende struktuur aanleiding geven, — zoo zou hier het omgekeerde geval aanwezig zijn, waarin dus eene niet-hemiëdrische struktuur wordt gevormd door optisch-aktieve molekulen.

III. In aansluiting aan bovenstaande beschrijving der rechtsche antipode, mogen hier de kristalvormen van de overeenkomstige *bromo-*, en *chlorotartraten*, waaruit de aktieve verbinding gewonnen kan worden, nog nader beschreven zijn.

Zoowel het *dd'-luteo-triaethyleendiamine-kobaltichlorotartraat*, als het overeenkomstige *dd'-luteo-triaethyleendiamine-kobaltibromotartraat*.

kristalliseeren uit de met zilver-*d*-tartraat behandelde oplossingen van 't racemische chloride, resp. bromide, in den vorm van harde, fraai bruingele, zeer doorzichtige, groote kristallen. Wanneer zij uit de oplossing alle weggenomen zijn, en deze bij indampen nog wat daarvan heeft afgezet, stolt de resteerende oplossing tot eene bruinroode gel, welke grootendeels uit 't overeenkomstige *dl'-tartraat* blijkt te bestaan, en bij behandelen met *HBr*, de linksdraaiende antipode, nevens wat racemisch bromide oplevert. De geleiachtige massa wordt bij langer staan allengs tot een mikrokristallijn aggregaat.

a. dd'-Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltichlorotartraat.



Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\begin{matrix}Cl\\(C_4O_6H_4)\end{matrix}$

Groote glanzende, bruingele kristallen (fig. 3), welke meestal den vorm van scheeve parallelopipeda hebben.

Triklien-pediaal.

$a : b : c = 0.6211 : 1 : 0.6521$

$\alpha = 102°\,20'$ $\qquad A = 103°\,42^1/_2{}'$

$\beta = 101°\,16'$ $\qquad B = 102°\,46'$

$\gamma = 95°\,16^2/_3{}'$ $\qquad C = 98°\,1^1/_2{}'$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$ en $a' = \{\bar{1}00\}$, groot en glanzend; $b = \{010\}$, $b' = \{0\bar{1}0\}$, $c = \{001\}$ en $c' = \{00\bar{1}\}$, even breed en goede reflexen leverend; $r = \{101\}$, goed ontwikkeld; $q = \{011\}$, ongeveer even breed als r; $m = \{2\bar{3}0\}$, zeer smal, vaak ontbrekend. De hoekwaarden slingeren evenals bij het bromotartraat, niet onaanzienlijk, — met verschillen van 0°30′ tot 1° bij de verschillende individuen. Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

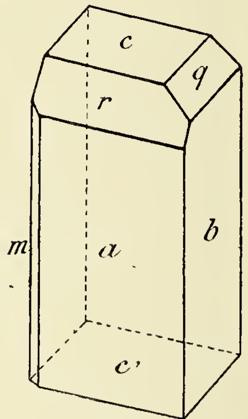
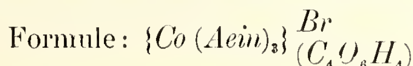


Fig. 3.
dd'-Triaethyleendiamine-Kobaltichlorotartraat.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$a : b$	$= (100) : (010) =$	*81° 58½	—
$b : c$	$= (010) : (001) =$	*76 17½	—
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*77 14	—
$a : r$	$= (100) : (101) =$	*38 11	—
$q : c$	$= (011) : (001) =$	*28 26	—
$q : b$	$= (011) : (010) =$	47 50½	47° 50½′
$r : c$	$= (101) : (001) =$	39 3	39 3
$a : m$	$= (100) : (2\bar{3}0) =$	46 59½	46 49

Een duidelijk dichroïsme was niet voorhanden. Op alle vlakken was de uitdooving scheef, hoewel de uitdoovingshoek op de prismavlakken slechts klein was, wat in overeenstemming is met de duidelijke toenadering tot monokliene symmetrie; deze laatste wordt duidelijk, wanneer men a en b als resp. $\{1\bar{1}0\}$ en $\{110\}$ opvat, onder behoud van c als $\{001\}$.

b. dd′-Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltibromotartraat.



Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\dfrac{Br}{(C_4O_6H_4)}$

Groote, zeer glanzende, glasheldere kristallen (fig. 4), welke geheel analoog zijn aan die der chloro-verbinding. Zij vertoonen nog wat sterker slingerende hoekwaarden, doch zijn zonder twijfel met de korr. chloorverbinding geheel isomorf.

Triklien-pediaal.

$a : b : c = 0.6208 : 1 : 0.6528.$

$\alpha = 102°\ 50^2/_3'$ $\qquad A = 104°\ \ 8'$

$\beta = 100°\ 35'$ $\qquad B = 102°\ \ 7'$

$\gamma = \ 95°\ 14'$ $\qquad C = \ 97°\ 55'$

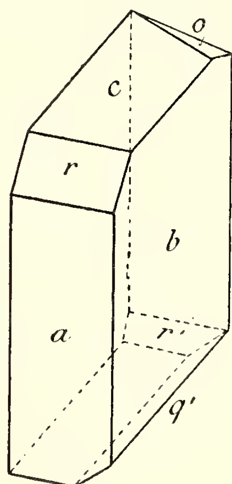


Fig. 4.
dd′-Triaethyleendiamine-Kobaltibromotartraat.

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$ en $b' = \{0\bar{1}0\}$ breed en glanzend; $a = \{100\}$ en $a' = \{\bar{1}00\}$ en $c = \{001\}$ en $c' = \{00\bar{1}\}$, beide ongeveer even breed en goede spiegelbeelden leverend; $r = \{101\}$, goed ontwikkeld en glanzend; $r' = \{\bar{1}0\bar{1}\}$, ontbreekt meestal; $o = \{\bar{1}13\}$ klein, doch goed meetbaar; $o' = \{03\bar{2}\}$, smal en ietwat mat. De hoekwaarden slingeren bij verschillende individuen niet onaanzienlijk, met verschillen tot 1° toe.

Hoekwaarden :	*Gemeten* :	*Berekend* :
$a : b = (100) : (010) =$	*82° 5′	—
$b : c = (010) : (001) =$	*75 52	—
$a : c = (100) : (001) =$	*77 53	—
$o : b = (\bar{1}13) : (010) =$	*66 56	—
$c : r = (001) : (101) =$	*39 37	—
$a : r = (100) : (101) =$	38 23	38° 16′
$o : c = (\bar{1}13) : (001) =$	21 39	21 7
$o : a = (\bar{1}13) : (100) =$	84 46	84 42
$c' : q = (00\bar{1}) : (03\bar{2}) =$	50 38	50 49½

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Op alle vlakken scheeve uitdooving.

De kristallen zijn sherrykleurig tot oranjebruin, en niet merkbaar dichroïtisch.

IV. *Linksdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltibromide.*

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,Br_3 + 2H_2O$.

Groote, bruinroode, meestal op rhombendodekaëders gelijkende, sterk glanzende kristallen, welke zeer nauwkeurige metingen mogelijk maken.

Ditetragonaal-bipyramidaal.

$a : c = 1 : 0.8399.$

Waargenomen vormen: $m = \{110\}$, veeltijds even sterk ontwikkeld als o, en dan daardoor aan de kristallen het aanzien van rhombendodekaëders gevende (fig. 5); enkele malen echter is m met alle vlakken, of met twee parallele vlakken sterk vóórheerschend, waardoor een zuil-, resp. plaatvormige habitus ontstaat. Verder $o = \{101\}$, groot en glanzend; een enkele maal: $\omega = \{201\}$, klein, doch zeer goed meetbaar. De vlakken van $\{110\}$ leveren soms meervondige reflexbeelden.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : o = (101) : (011) =$	*54° 6′	—
$o : m = (101) : (110) =$	62 55	62° 57′
$o : o = (101) : (\bar{1}01) =$	80 7	80 3⅓
$\omega : o = (201) : (101) =$	19 8	19 12⅓
$\omega : m = (201) : (110) =$	52 30	52 35

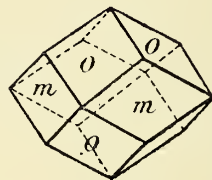


Fig. 5. Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltibromide.

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Omtrent de symmetrie geldt het bij het rechtsche derivaat gezegde.

Etsproeven op $\{101\}$ en $\{110\}$ werden uitgevoerd met water, alkohol-watermengsels, enz.; de etsfiguren waren meestal onregelmatig begrensde verhoogingen.

De kristallen zijn optisch éénassig, met negatieve dubbelbreking. Zij vertoonen, evenals die der rechtsdraaiende antipode eene sterke cirkulair-polarisatie in de richting der optische as, die voor een plaatje, loodrecht op de optische as geslepen, bij eene dikte van 1 m.M. gelijk en tegengesteld is aan die der rechtsche kristallen. Bij superpositie van een rechts- en linksdraaiend plaatje, waarbij 't laatste het bovenste is, is de draaiïngszin der ontstaande Airy'sche

spiralen juist tegengesteld aan die, welke bij 't rechtsche derivaat aangegeven is.

Het specifiek gewicht der kristallen werd pyknometrisch bepaald op $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1,972$; het molekuulvolume is: 261,19, en de topische assen zijn: $\chi : \psi : \omega = 6,7589 : 6,7589 : 5,6767$.

V. Racemisch Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-nitraat.

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,(NO_3)_3$

De verbinding werd bereid door dubbele omzetting van het racemische bromide in oplossing, met behulp eener warme oplossing van de berekende hoeveelheid zilvernitraat. De van 't broomzilver afgefiltreerde oplossing werd op 't waterbad genoegzaam gekoncentreerd; er zetten zich dan bij kamertemperatuur donkerroode tot bruinroode, groote, hemimorfe kristallen af.

In hoofdzaak zijn parameters en hoekwaarden analoog aan de vroeger opgegevene (Z. f. Kryst. **39**. 548. (1904). Echter moet de daar afgebeelde figuur thans op grond der duidelijk hemimorfe symmetrie door de hier gegevene vervangen worden, te meer, daar in de bedoelde beschrijving door eene verwisseling der symbolen {021} en {120}, blijkbaar eene onjuiste waarde voor den hoek $o:q$ binnengeslopen is.[1]) Ter vergelijking van de berekende assenverhouding met die der optisch-aktieve vormen, is in afwijking van de gewoonte, de polaire tweetallige symmetrie-as als a-as aangenomen.

Rhombisch-pyramidaal.

$a : b : c = 0.8079 : 1 : 1,1279.$

Waargenomen vormen: $o = \{112\}$, groot en spiegelend; $a = \{100\}$, kleiner, doch evenzoo zeer scherpe reflexen leverend; $m = \{\bar{1}20\}$, haast even sterk als o ontwikkeld, soms zelfs met nog grooter vlakken; $p = \{120\}$, aanzienlijk kleiner dan m, doch zeer fraai spiegelend; $b = \{010\}$, smal; $c = \{001\}$, meestal ontbrekend, doch in 't tegenovergestelde geval duidelijk ontwikkeld, en scherpe spiegelbeelden leverend; $\omega = \{\bar{1}12\}$, met zeer kleine, doch glanzende vlakken; $a' = \{\bar{1}00\}$, bijna altijd afwezig, doch soms als uiterst smalle afstomping der ribbe $(120):(1\bar{2}0)$ optredend. De kristallen

---

[1]) Deze onjuiste opgave is ook overgegaan in Groth's Chemische Krystallografie, deel II, p. 140 (1908) en dient dus met behulp der hier gegeven getallen verbeterd te worden.

hebben meestal een eigenaardigen, onregelmatig-tetraëdischen habitus, met eene vóórheerschende ontwikkeling van enkele der vlakken van *o* en *m*.

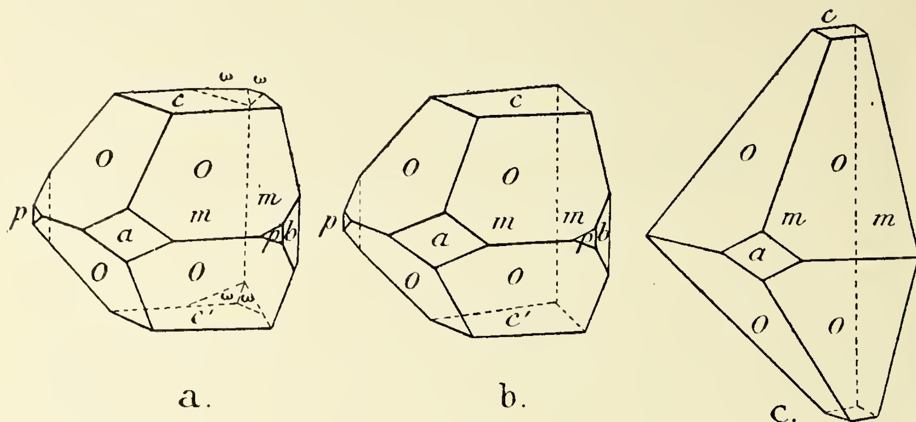


Fig. 6.
Racemisch Triaethyleendiamine-Kobaltinitraat.

Hoekwaarden :		*Gemeten* :		*Berekend* :	
$a : o$	$= (100) : (112) =$	*58°	42′	—	
$o : o$	$= (112) : (1\bar{1}2) =$	*49	38	—	
$o : o$	$= (112) : (11\bar{2}) =$	96	11	96°	12′
$o : m$	$= (1\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	85	18	85	13
$o : p$	$= (112) : (120) =$	50	53	50	56
$b : m$	$= (010) : (\bar{1}20) =$	31	53	31	45
$a : p$	$= (100) : (120) =$	58	10	58	15
$p : p$	$= (120) : (1\bar{2}0) =$	116	20	116	30
$m : m$	$= (\bar{1}20) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	116	17	116	30
$c : \omega$	$= (001) : (112) =$	41	54	41	54
$\omega : \omega$	$= (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}12) =$	49	36	49	38

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet waargenomen.

Op {100} en {001} diagonale uitdooving.

Het specifiek gewicht der kristallen werd bij 25° C. pyknometrisch bepaald op: $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.709$; het molekuulvolume is dus 497.64.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6{,}6037 : 8{,}1740 : 9.2194$.

De verbinding draait in oplossing het trillingsvlak van het gepolariseerde licht *niet*.

VI. Linksdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-nitraat.
Formule : $\{Co\,(Aein)_3\}\,(NO_3)_3$.

De verbinding werd bereid door omzetting van het *l*-bromide met

behulp van zilvernitraat in geringe overmaat bij lagere temperatuur; na affiltreeren van 't broomzilver werd de verkregen oplossing op het waterbad gekoncentreerd. Uit de oplossing, welke dus nog eene geringe hoeveelheid zilvernitraat bevatte, werden groote, donkerroode kristallen verkregen, welke prachtige spiegelbeelden leverden, en zeer nauwkeurige metingen mogelijk maakten.

De kristallen, welke de gedaante van dikke, trapeziumvormige of vijfhoekig begrensde platen hebben, zijn gewoonlijk volgens twee evenwijdige prismavlakken uitgegroeid. Zij zijn buitengewoon vlakkenrijk, en geometrisch zeer zuiver gebouwd; gewoonlijk zijn de vlakken van de vormen {011}, {021}, {211} en {010}, maar voor een deel aanwezig, wat bij de eigenaardige misvorming der kristallen, de juiste orienteering zeer bemoeilijkt (fig. 7).

Rhombisch-bisfenoïdisch.

$a : b : c = 0{,}8647 : 1 : 0{,}5983.$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, goed ontwikkeld en fraai spiegelend; $m = \{110\}$; breeder dan a, en scherpe reflexen gevend; $r = \{101\}$, iets smaller dan m, doch overigens ongeveer even sterk ontwikkeld; $o = \{111\}$, goede reflexen leverend en betrekkelijk groot; $s = \{2\bar{1}1\}$, smaller doch goed spiegelend; $q = \{011\}$ en $p = \{021\}$, meestal met slechts twee vlakken voorhanden, doch vrij sterk ontwikkeld; $b = \{010\}$, smaller dan a, en scherpe reflexen leverend.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$a : m = (100) : (110) =$	*40° 51′	—
$a : o = (100) : (111) =$	*59 18	—
$o : m = (111) : (110) =$	47 28	47° 33′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	98 18	98 18
$r : m = (101) : (1\bar{1}0) =$	64 30½	64 30½
$o : o = (111) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	84 58	84 54
$b : s = (0\bar{1}0) : (2\bar{1}1) =$	70 41	70 41
$r : q = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$	45 16	45 7
$r : o = (101) : (111) =$	26 22	26 12
$o : b = (\bar{1}1\bar{1}) : (010) =$	63 43	63 48
$b : m = (010) : (110) =$	49 4	49 9
$a : r = (100) : (101) =$	55 15	55 19
$m : q = (110) : (011) =$	70 21	70 23
$m : p = (110) : (02\bar{1}) =$	59 43	59 52½
$p : o = (02\bar{1}) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	35 43	35 43

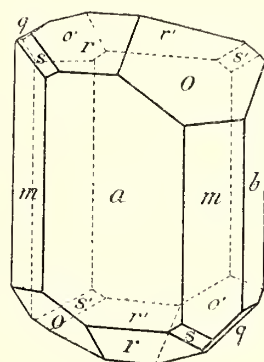


Fig. 7.
Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltinitraat.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:		*Berekend*:	
$o : m = (\bar{1}1\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	84	33	84	$24\frac{1}{2}$
$r : s = (10\bar{1}) : (21\bar{1}) =$	27	13	27	$9\frac{1}{2}$
$m : s = (\bar{1}10) : (21\bar{1}) =$	37	17	37	21
$r : p = (10\bar{1}) : (02\bar{1}) =$	58	20	58	$10\frac{1}{2}$
$q : p = (011) : (021) =$	19	14	19	13
$a : s = (100) : (21\bar{1}) =$	40	4	40	$6\frac{1}{2}$
$q : s = (01\bar{1}) : (21\bar{1}) =$	49	56	49	$53\frac{1}{2}$
$q : o = (01\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	30	48	30	42
$o : s = (11\bar{1}) : (21\bar{1}) =$	19	15	19	$11\frac{1}{2}$
$b : q = (010) : (01\bar{1}) =$	59	4	59	$6\frac{1}{2}$
$b : p = (010) : (021) =$	39	58	39	53

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet waargenomen.

Op {100} en {010}, alsmede op {101} en {110} overal rechte uitdooving. De kristallen zijn niet merkbaar dichroïtisch.

Het specifiek gewicht der kristallen bij 25° C was: $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.729$; het molekuul-volume is dus: 245.94.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6.7486 : 7.8046 : 4.6695$.

VII. Rechtsdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-nitraat.

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,(NO_3)_3$.

Deze verbinding was op volkomen analoge wijze bereid, als het linksche isomeer. Uit water werden donkerroode, zeer glanzende groote kristallen van rechthoekig begrensden vorm verkregen. Ook deze zijn zeer fraai gebouwd en leveren scherpe spiegelbeelden: zoowel habitus als optredende kombinatie-vormen zijn geheel analoog aan die van den linkschen komponent, doch de kristallen waren in 't algemeen niet zoo grillig vervormd, en wat kleiner van afmeting. Zij zijn het spiegelbeeld van de in 't voorgaande beschreven kristallen.

Rhombisch-bisfenoïdisch.

$a : b : c = 0.8652 : 1 : 0.6009$.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$ en $m = \{110\}$, beide zeer goede reflexen leverend, doch m wat breeder ontwikkeld dan a; de kristallen zijn meestal volgens twee parallele vlakken van {110} afgeplat.

Verder: $r = \{101\}$, goed ontwikkeld, en evenals $o = \{1\bar{1}1\}$, zeer scherpe spiegelbeelden gevend; $s = \{211\}$, klein en meestal slechts met een of twee vlakken ontwikkeld, $q = \{011\}$, zeer klein; $p = \{120\}$, en $b = \{010\}$, uiterst smal en licht-zwak, vaak ontbrekend (fig. 8).

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$a : m = (100) : (110) =$	*40° 52′	—
$o : m = (1\bar{1}1) : (1\bar{1}0) =$	*47 26	—
$a : o = (100) : (1\bar{1}1) =$	59 18	59° 14′
$r : m = (101) : (110) =$	64 31	64 26½
$a : r = (100) : (101) =$	55 14	55 13
$o : r = (1\bar{1}1) : (101) =$	26 32	26 25
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	98 14	98 12
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	69 31	69 34
$b : s = (010) : (211) =$	70 37	70 39½
$o : o = (1\bar{1}1) : (\bar{1}11) =$	85 8	85 5
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1) =$	70 16	70 13½
$r : q = (10\bar{1}) : (01\bar{1}) =$	45 20	45 7
$m : p = (110) : (\bar{1}20) =$	18 55	19 6½
$b : p = (010) : (120) =$	30 0	30 1½
$b : m = (010) : (110) =$	49 4	49 8
$b : o = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1) =$	63 40	63 44

Eene uitgesproken splijtbaarheid werd niet gevonden.

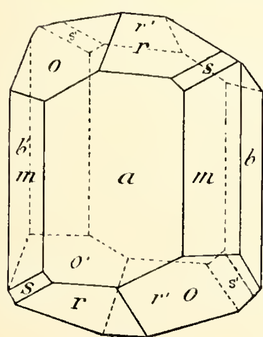


Fig. 8.
Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltinitraat

Op $\{100\}$, $\{110\}$ en $\{101\}$ rechte uitdooving; de kristallen zijn niet merkbaar dichroïtisch. Het optisch assenvlak is $\{001\}$, met waarschijnlijk de b-as als eerste bissectrix. De schijnbare assenhoek is groot, de dispersie middelsterk, en om de a-as: $\varrho > v$, om deze middellijn was de dubbelbreking negatief.

Voor het specifiek gewicht der kristallen bij 25° C. werd gevonden: $d \frac{25°}{4°} = 1{,}725$; het molekuulvolume is dus: 246,51.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6{,}7467 : 7{,}7979 : 4{,}6856$.

VIII. Racemisch Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-jodide.

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,J_3 + 1\,H_2O$

De verbinding werd uit het overeenkomstige bromide verkregen door dubbele omzetting met eene oplossing van kaliumjodide, uitwasschen van 't kristallijne praecipitaat, en omkristalliseeren uit warm water. Bij zeer langzame verdamping eener verzadigde oplossing kan men de kristalletjes tot fraaie exemplaren doen aangroeien.

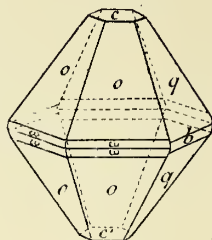


Fig. 9.
Racemisch
Triaethyleendiamine-
Kobaltijodide.

Prachtige, donkerroode tot roodbruine, zeer glanzende en heldere kristallen van oktaëdrischen habitus. De hoekwaarden bij de verschillende individuen kunnen ca. 20′ uiteenloopen; elk kristal op zich zelf is echter geometrisch zeer fraai gebouwd. (fig. 9).

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0{,}8700 : 1 : 1.7399.$

De kristallen kunnen als pseudo-tetragonaal beschouwd worden, waarbij dan de *b*-as als hoofdas zou moeten worden gekozen.

Waargenomen vormen: $o = \{112\}$, en $q = \{021\}$, ongeveer even sterk ontwikkeld; de vlakken van *q* zijn soms iets kleiner dan die van *o*, maar beide vormen geven zeer scherpe reflexen. Voorts $c = \{001\}$, veel kleiner, doch scherpe spiegelbeelden leverend; $w = \{111\}$, zeer smal en wat lichtzwak, maar goed meetbaar; $b = \{010\}$, uiterst smal en lichtzwak; $x = \{101\}$, eene enkele maal, en nauwelijks bemerkbaar.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : o = (112) : (1\bar{1}2) =$		*63° 12′	—
$c : q = (001) : (021) =$		*73 58	—
$c : o = (001) : (112) =$		53 3	52° 58′
$o : w = (112) : (111) =$		16 11	162 2
$w : w = (111) : (11\bar{1}) =$		41 35	41 20
$q : q = (021) : (0\bar{2}1) =$		32 4	32 4
$q : b = (021) : (010) =$		16 2	16 2
$o : q = (112) : (021) =$		48 1	47 56
$c : x = (001) : (101) =$	*circa*	45 —	44 59½
$x : x = (101) : (10\bar{1}) =$		89 52	90 1

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Op {001} diagonale uitdooving; de kristallen zijn niet merkbaar

dichroïtisch. Het optische assenvlak is {010}; de *c*-as is eerste bissectrix. De schijnbare optische assenhoek is zeer klein.

Het specifiek gewicht der kristallen bij 25° C. werd pyknometrisch bepaald op: $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 2.270$; het molekuulvolume is dus: 562.10.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6.2532 : 7.1877 : 12.5070$.

IX. Rechtsdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltijodide.
Formule: $\{Co(Aein)_3\} J_3 + 1\ H_2O$.

Deze verbinding werd bereid door praecipiteeren van eene oplossing van 't rechtsche bromide met eene gekoncentreerde oplossing van joodkalium, uitwasschen van 't neerslag en omkristalliseeren uit warm water. De analyse leerde, dat de stof, evenals de racemische verbinding, met 1 molekuul kristalwater kristalliseert.

Langgestrekte, donkerroode, in doorvallend licht bloedroode naalden, met glanzende vlakken. Behalve de pinakoïeden {100} en {010}, zijn alle prismavlakken vertikaal gestreept; ook heeft de vertikaalzone vele vicinaalvlakken, waardoor het vaak moeilijk is, de juiste hoekwaarden te vinden. (fig. 10).

Rhombisch-bipyramidaal

$a : b : c = 0,8276 : 1 : 0,7386$.

Waargenomen vormen: $m = \{340\}$, van alle prismavlakken 't breedst, vertoont evenals alle vertikale prismavlakken veelvoudige reflexen en buigingsbeelden; $b = \{010\}$, en $a = \{100\}$, smaller, doch scherpe spiegelbeelden leverend; $p = \{120\}$ en $s = \{3.16.0\}$, smaller dan *a*, en *s* meestal weer smaller dan *p*; $q = \{011\}$, goed ontwikkeld, echter met vrij sterk slingerende hoekwaarden; $r = \{102\}$, zeer scherpe reflexen leverend en goed meetbaar; $t = \{104\}$ en $\sigma = \{101\}$, klein, doch duidelijk spiegelend; $w = \{071\}$, zeer klein en lichtzwak.

De habitus der kristallen is langgestrekt volgens de *c*-as.

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Op alle vlakken der vertikaalzône rechte uitdooving; geen merkbaar dichroïsme. Het optisch assenvlak is {001}, met de *b*-as als eerste bissectrix. De schijnbare assenhoek is zeer klein; de dispersie sterk: $\rho < v$. Positieve dubbelbreking.

Het specifiek gewicht der kristallen was bij 25° C: $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 2.289$; het molekuulvolume is dus: 278,72.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6,3699 : 7,6968 : 5,6849$.

Op {100} werden met alkohol-watermengsels zeer langgestrekte,

Hoekwaarden:				*Gemeten:*		*Berekend:*	
$a : r$	$=$ (100)	: (102)	$=$	*65°	57′	—	
$p : q$	$=$ (120)	: (011)	$=$	*59	26	—	
$r : q$	$=$ ($\bar{1}$02)	: (011)	$=$	42	48	42°	44′
$r : p$	$=$ ($\bar{1}$02)	: ($\bar{1}\bar{2}$0)	$=$	77	41	77	50
$a : m$	$=$ (100)	: (340)	$=$	47	50	47	49
$m : p$	$=$ (340)	: (120)	$=$	11	4	11	$2\frac{2}{3}$
$p : s$	$=$ (120)	: (3.16.0)	$=$	18	20	18	$22\frac{1}{3}$
$s : b$	$=$ (3.16.0)	: (010)	$=$	12	46	12	46
$r : r$	$=$ (102)	: ($\bar{1}$02)	$=$	48	12	48	6
$m : q$	$=$ (340)	: (011)	$=$	63	40	63	53
$q : q$	$=$ (011)	: (0$\bar{1}$1)	$=$	72	52	72	54
$b : q$	$=$ (010)	: (011)	$=$	53	34	53	33
$r : t$	$=$ (101)	: ($\bar{1}$04)	$=$	11	38	11	$28\frac{1}{3}$
$t : t$	$=$ (104)	: ($\bar{1}$04)	$=$	25	15	25	$7\frac{1}{3}$
$r : \sigma$	$=$ (102)	: (101)	$=$	17	48	17	42
$\sigma : a$	$=$ (101)	: (100)	$=$	48	25	48	15
$b : w$	$=$ (010)	: (071)	$=$	10	59	10	$56\frac{3}{4}$

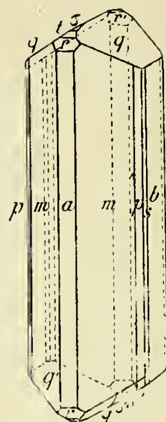


Fig. 10.
Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltijodide.

spitse. en in lange rijen gerangschikte zeshoekige etsfiguurtjes en onregelmatig begrensde, rechthoekige verhoogingen verkregen. Daarentegen werden op de prisma-vlakken gelijkbeenige driehoekige en trapeziumvormige etsfiguren verkregen, *welke zonder twijfel de aanwezigheid van een horizontaal symmetrie-vlak* (//{001}) *bewezen.*

Het Röntgenogram van een plaatje //{001} was zeer onregelmatig en onduidelijk; naar alle waarschijnlijkheid echter is er tenminste één symmetrie-vlak in te erkennen.

X. *Linksdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltijodide.*

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,J_3 + 1\,H_2O$

Deze antipode werd op geheel overeenkomstige wijze, als bij het rechtsdraaiende jodide aangegeven is, bereid, en uit warm water omgekristalliseerd. Ook deze kristallen bevatten, volgens analyse, 1 molekuul kristalwater. Zij kunnen tot vrij aanzienlijke afmetingen aangroeien; één individu had een volume van meer dan 0.5 ccm.

Platte. donkerroode tot bloedroode kristallen, met glanzende vlakken, welke echter vaak meervoudige reflexbeelden leveren, vooral in de prisma-zône.

Waargenomen vormen: $p = \{120\}$, breed, doch veelvoudige beelden

gevend; $q = \{011\}$, eveneens zeer breed ontwikkeld, en beter reflekteerend dan p; $b = \{010\}$, zeer glanzend en goed spiegelend; $r = \{102\}$, klein, doch zeer glanzend en goed meetbaar; $m = \{340\}$, zeer smal; $\sigma = \{101\}$, zeer klein, en veelal ontbrekend; $a = \{100\}$, uiterst smal (fig. 11).

De habitus is ietwat gestrekt volgens de a-as.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0.8256 : 1 : 0.7395.$

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$b : p = (010) : (120) =$	*31° 12′	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	*72 58	—
$b : q = (010) : (011) =$	53 31	53° 31′
$a : p = (100) : (120) =$	58 43	58 48
$r : r = (102) : (\bar{1}02) =$	48 10	48 $15\frac{1}{3}$
$r : \sigma = (102) : (101) =$	17 52	17 $43\frac{1}{3}$
$p : q = (120) : (011) =$	59 22	59 26
$m : p = (340) : (120) =$	11 10	10 57

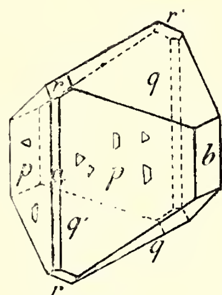


Fig. 11.
Linksdraaiend
Triaethyleendiamine-
Kobaltijodide.

Geene duidelijke splijtbaarheid, misschien eene parallel $\{001\}$.

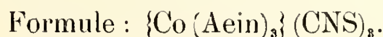
De optische oriënteering is dezelfde als die bij de rechtsdraaiende verbinding is aangegeven.

't Specifiek gewicht der kristallen bij 25° C is: $d \frac{25°}{4°} = 2.288$: het molekulair volume is dus: 278.84.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6.3580 : 7.7010 : 5.6950$.

Met koud water werden op $\{010\}$ langgestrekte, meestal onregelmatig gevormde etsfiguren verkregen. Het heeft den schijn, alsof zij in aanleg symmetrisch, althans volgens $\{100\}$, zijn; volkomen zekerheid daaromtrent bleek echter, ondanks vele pogingen, niet te verkrijgen.

XI. Racemisch Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-rhodanide.


Formule: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

De verbinding werd bereid door dubbele omzetting van het racemisch bromide met eene geconcentreerde oplossing van kaliumrhodanide, uitwasschen van het gele neerslag, en omkristalliseeren

uit heet water. De kristalletjes kunnen in de bij kamertemperatuur verzadigde oplossing tot vrij groote individuen aangroeien welke eene plat-spoelvormige gedaante hebben. Volgens analyse zijn de kristallen *watervrij*.

Roodgele of geelbruine, platte, spoelvormig toegespitste, veeltijds sterk vervormde kristallen, welke goede metingen veroorloven.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0.8405 : 1 : 0.8130.$

Waargenomen vormen: $s = \{201\}$, vóórheerschend en goed spiegelend, echter somtijds meervoudige reflexen leverend; $b = \{010\}$ en $p = \{120\}$, uiterst scherp reflekteerend, en goed meetbaar; $m = \{110\}$, goed spiegelend, en iets kleiner dan p; $o = \{211\}$ en $x = \{321\}$, als smalle afstompingen. De kristallen zijn meestal gestrekt naar de b-as, en soms verlengd volgens de c-as met afplatting volgens $\{010\}$; in dit laatste geval ontstaat de spitse, spoelvormige gedaante der kristalletjes, waarop boven gewezen werd (fig. 12*a*, *b* en *c*).

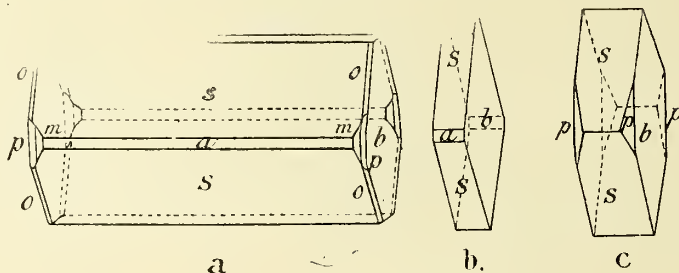


Fig. 12.
Racemisch Triaethyleendiamine Kobalti-Rhodanide.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$s : c = (201) : (001) =$	*62° 40′	—
$b : p = (010) : (120) =$	*30 45	—
$s : a = (201) : (100) =$	27 20	27° 20′
$p : a = (120) : (100) =$	59 15	59 15
$p : m = (120) : (110) =$	19 5	19 $12\frac{1}{3}$
$p : s = (120) : (201) =$	62 52	62 59
$p : x = (120) : (321) =$	33 55	33 57
$x : s = (321) : (201) =$	29 16	29 2
$b : o = (010) : (211) =$	69 19	69 32
$o : s = (211) : (201) =$	20 41	20 28

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

In de orthodiagonaal-zone was de uitdooving overal recht; de kristallen zijn niet merkbaar dichroïtisch. Op {120} werden driehoekige etsfiguren waargenomen, die in overeenstemming waren met de aangegeven symmetrie.

Het specifiek gewicht der kristallen werd bij 25° C. pyknometrisch bepaald op: 1.511; het molekuulvolume is: 547.24.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 7.8053 : 9.2864 : 7.5499$.

XII. Rechtsdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-rhodanide.

Formule: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

De aktieve verbindingen werden op analoge wijze bereid uit het rechtsche of linksche bromide, als bij het racemische rhodanide is aangegeven. De analyse bewees, dat ook deze optisch-aktieve verbindingen *watervrij* kristalliseerden.

Fraaigevormde, oranje- tot bloedroode, prachtig spiegelende, vierhoekige, dikke plaatjes of afgeplatte, kortprismatische kristalletjes, welke zeer nauwkeurige meting veroorloven. Zij zijn buitengewoon vlakkenrijk, en in 't algemeen geometrisch zeer zuiver gebouwd (fig. 13)

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0.8494 : 1 : 0.8376$.

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, meestal vóórheerschend en steeds goed ontwikkeld; $q = \{011\}$, met breede vlakken; $r = \{101\}$, eveneens breed, doch smaller dan q; $a = \{100\}$, goed ontwikkeld, en evenals $b = \{010\}$, welke vorm iets smaller vlakken heeft, uitstekende spiegelbeelden leverend; $s = \{201\}$, en $t = \{012\}$, goed ontwikkeld; van t zijn gewoonlijk maar twee vlakken voorhanden; $o = \{121\}$, van alle pyramiden met de grootste vlakken aanwezig; $\omega = \{111\}$, wat smaller en kleiner dan o; $h = \{122\}$, zeer klein, doch duidelijke spiegelbeelden leverend; $m = \{110\}$ en $p = \{120\}$, zeer klein en ondergeschikt, maar goed meetbaar.

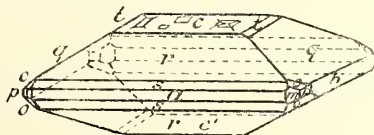


Fig. 13.
Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltirhodanide.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$c : q = (001) : (011) =$	*39° 57	—
$r : q = (101) : (011) =$	*56 56	—
$r : s = (101) : (201) =$	18 23	18° 31′
$c : r = (001) : (101) =$	44 39	44 36
$s : a = (201) : (100) =$	26 58	26 53
$b : q = (010) : (011) =$	50 2	50 3
$s : q = (201) : (011) =$	69 39	69 42
$c : t = (001) : (012) =$	22 39	22 43½
$t : q = (012) : (011) =$	17 16	17 13½
$r : w = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	30 57	30 49
$w : o = (\bar{1}1\bar{1}) : (\bar{1}2\bar{1}) =$	19 9	19 12½
$o : b = (\bar{1}2\bar{1}) : (010) =$	40 3	39 58½
$c : h = (001) : (122) =$	44 4	44 11
$h : o = (1\bar{2}2) : (1\bar{2}\bar{1}) =$	73 0	73 2½
$c : o = (001) : (121) =$	62 51	62 46½
$o : o = (\bar{1}2\bar{1}) : (121) =$	80 6	79 57
$o : q = (\bar{1}2\bar{1}) : (011) =$	81 56	81 53½
$o : p = (121) : (120) =$	27 9	27 9
$a : m = (100) : (110) =$	40 15	40 21
$m : b = (110) : (010) =$	49 45	49 39
$a : w = (100) : (111) =$	52 44	52 55
$w : m = (111) : (110) =$	37 46	37 42
$w : c = (111) : (001) =$	52 24	52 18

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Op {001}, {011} en {101} overal rechte uitdooving. De kristallen zijn niet merkbaar dichroïtisch. Het optische assenvlak is {100}; de schijnbare assenhoek is klein, en de *c*-as eerste bissectrix.

Het specifiek gewicht der stof werd bij 25° C gevonden: $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.502$; het molekuulvolume is: 275.26.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6.1893 : 7.2867 : 6.1034$.

Met lauw water werden bij korte inwerking, op {001} fraaie etsfiguurtjes verkregen. Het waren rechthoekig pyramidale verhoogingen, *welke duidelijk symmetrisch waren naar* {100} *en* {010}. Op grond hiervan moet aan de kristallen dus eene *bipyramidale* symmetrie worden toegekend; ook met alkohol-watermengsels werden rechthoekige, bilateraal-symmetrische etsfiguren verkregen,

welke in overeenstemming zijn met de holoëdrische symmetrie van het rhombische stelsel.

XIII. Linksdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobalti-rhodanide.

Formule: $\{Co(Aein)_3\}(CNS)_3$.

Dikke, kortprismatische, oranje-, tot bloedroode zuiltjes, welke zeer zuiver gebouwd zijn en voortreffelijke spiegelbeelden leveren. Ofschoon in habitus van de kristallen der rechtsdraaiende verbinding verschillend, is de kristalvorm toch blijkbaar analoog.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0.8494 : 1 : 0.8375.$

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$, vóórheerschend, en evenals $a = \{100\}$, welke vorm ook flink ontwikkeld is, uitnemende spiegelbeelden leverend; $c = \{001\}$, klein, doch sterk glanzend; $s = \{201\}$ en $r = \{101\}$, vrij breed; $q = \{011\}$, nog iets breeder, en evenals de beide genoemde vormen, sterk reflekteerend; $m = \{110\}$, ongeveer even breed als r, en goed spiegelend; $p = \{120\}$, smal en wat lichtzwakker; $o = \{121\}$, goed ontwikkeld; $\omega = \{111\}$, met smalle vlakjes tusschen m en r. De habitus is kortprismatisch volgens de c-as, met vóórheerschend $\{010\}$ en $\{100\}$. (Fig. 14, welke nog geteekend is, als of de vormontwikkeling hemiëdrisch ware).

Hoekwaarden:		*Gemeten*:		*Berekend*:	
$c : q = (001) : (011) =$		*39°	54′	—	
$r : q = (101) : (011) =$		*56	56	—	
$q : b = (011) : (010) =$		50	6	50°	6′
$a : s = (100) : (201) =$		26	53	26	53
$s : r = (201) : (101) =$		18	35	18	31
$r : c = (101) : (001) =$		44	34	44	36
$a : m = (100) : (110) =$		40	22	40	21
$m : p = (110) : (120) =$		19	13	19	10
$p : b = (120) : (010) =$		30	35	30	29
$b : o = (010) : (121) =$		40	0	39	$58\frac{1}{2}$
$o : r = (121) : (101) =$		50	0	50	$1\frac{1}{2}$
$r : \omega = (101) : (111) =$	*circa*	20	—	20	$35\frac{1}{2}$
$\omega : o = (111) : (121) =$		30	1	29	26

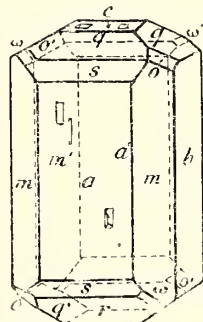


Fig. 14.
Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltirhodanide.

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De optische eigenschappen zijn, als bij de vorige verbinding aangegeven.

Het specifiek gewicht der kristallen werd pyknometrisch bepaald op $d\frac{25°}{4°} = 1.496$; 't molekuulvolume is: 276.37.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6.1979 : 7.2968 : 6.1110$.

Van een plaatje parallel {001} werd een Röntgenogram verkregen, waarin, hoewel zéér onduidelijk, toch in elk geval de aanwezigheid van één symmetrie-vlak te erkennen was.

XIV. *Racemisch Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltiperchloraat.*

Formule : $\{Co\,(Aein)_3\}\,(ClO_4)_3$.

Het zout werd bereid door dubbele omzetting van het racemische bromide met zilverperchloraat.

Het is moeilijk, om deze verbinding in goed ontwikkelde kristallen te verkrijgen; gewoonlijk verkrijgt men dunne, rechthoekige, tafelvormige kristallen met afgeronde ribben en sterk slingerende hoekwaarden, of wel zeer ingewikkelde, rosetvormige vergroeiïngen van uiterst dunne plaatjes. Zulke vergroeiïngen vertoonen tusschen gekruiste nicols in geen enkelen stand eene volledige uitdooving, maar lamellaire polarisatie met hooge interferentie-kleuren, en soms eene mozaïkachtige struktuur. (fig. 15).

Het gelukte tenslotte om aan de rechthoekig begrensde platen de voor de bepaling noodzakelijke metingen te verrichten.

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0.8569 : 1 : 2.7751$.
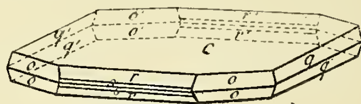


Fig. 15.
Racemisch Triaethyleendiamine-Kobaltiperchloraat.

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, groot en glanzend, meestal parallel de ribbe $c : q$ gestreept; $r = \{102\}$, $o = \{111\}$ en $q = \{011\}$ ongeveer even sterk ontwikkeld; meestal spiegelt q het best, r het minst scherp. Tenslotte nog $s = \{101\}$, smal, doch goed meetbaar. De habitus is tafelvormig naar {001}, met eene geringe verlenging parallel aan de b-as.

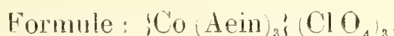
Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c : q = (001) : (011) =$	*70° 11′	—
$c : r = (001) : (102) =$	*58 20	—
$c : o = (001) : (111) =$	77 10	76° 49′
$c : s = (001) : (101) =$	72 56	72 $50\frac{1}{3}$
$s : s = (101) : (10\bar{1}) =$	34 8	34 $19\frac{1}{3}$
$r : r = (102) : (10\bar{2}) =$	63 35	63 20
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	40 2	39 38
$r : s = (102) : (101) =$	14 38	14 36

Op {001} is de uitdooving loodrecht en parallel ten opzichte der ribben $c:r$ en $c:q$. Het optisch assenvlak is {010}; de kristallen zijn merkbaar dichroïtisch, en wel oranje voor trillingen parallel aan 't assenvlak, oranjegeel voor zulke loodrecht daarop.

Het specifiek gewicht der kristallen bij 25°.1 C. was: $d_{4_0} = 1.878$; het molekuulvolume is dus: 572.72

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 5.3314 : 6.2217 : 17.2660$.

XV. Rechtsdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltiperchloraat.



De verbinding werd bereid door omzetting van het *d*-bromide met behulp van eene oplossing van zilverperchloraat. Het zout kristalliseert uit water in den vorm van platte, bruinroode, zeer glanzende kristallen, welke vrij sterke slingeringen der hoekwaarden vertoonen, vooral in de vertikaalzone (fig. 16).

Zij zijn *rhombisch-bisfenoidisch*; hunne assenverhouding is:

$$a : b : c = 1.0572 : 1 : 0.6801.$$

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$, sterk voorheerschend, en redelijk scherpe reflexen leverend; $a = \{100\}$, zeer smal of ontbrekend, echter bij enkele kristallen juist voorheerschend; $m = \{110\}$, goed ontwikkeld, doch meervoudige reflexen gevend; $r = \{101\}$ en $q = \{011\}$, zeer scherpe spiegelbeelden leverend; $o = \{111\}$, meest breeder en grooter dan $\omega = \{1\bar{1}1\}$ goed spiegelend.

Hoekwaarden:		*Gemeten*:	*Berekend*:
$b : q$	$= (010) : (011) =$	*55° 47′	—
$b : o$	$= (010) : (111) =$	*60 14	—
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1) =$	68 26	68° 26′
$o : r$	$= (111) : (101) =$	29 46	29 46
$b : m$	$= (010) : (110) =$	43 28	43 24½
$m : a$	$= (110) : (100) =$	46 32	46 35½
$r : r$	$= (101) : (\bar{1}01) =$	65 30	65 30
$m : q$	$= (110) : (011) =$	65 48	65 53½
$q : r$	$= (011) : (101) =$	46 4	45 56
$r : m$	$= (101) : (110) =$	68 16	68 10½
$a : o$	$= (100) : (111) =$	62 3	61 59½
$o : c$	$= (111) : (001) =$	43 0	43 6½
$b : \omega$	$= (010) : (1\bar{1}1) =$	60 16	60 14
$\omega : r$	$= (1\bar{1}1) : (101) =$	29 50	29 46

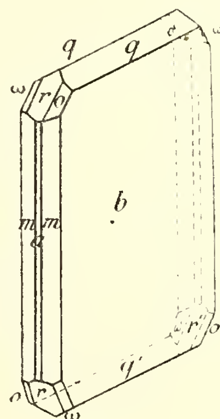


Fig. 16.
Rechtsdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltiperchloraat.

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Het specifiek gewicht der kristallen wérd pyknometrisch bepaald op: $d_{4^\circ} = 1.881$ bij 25° C.; het molekuulvolume is dus: 285.80, en de topische assen worden: $\chi : \psi : \omega = 7.7731 : 7.3526 : 5.004$.

XVI. *Linksdraaiend Luteo-Triaethyleendiamine-kobaltiperchloraat.*

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,(ClO_4)_3$.

Dit zout werd uit het overeenkomstige bromide door zilverperchloraat bereid, en de gekoncentreerde oplossing bij 15° C. langzaam verdampt.

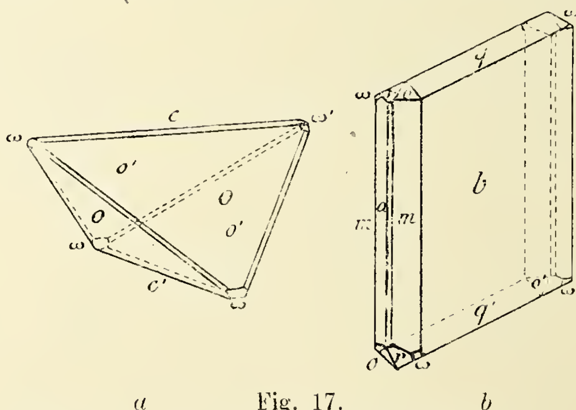
Uit eene oplossing, die nog een spoor van het zilverzout bevatte, kristalliseerde het zout in fraaie, sfenoïdische kristallen (fig. 17*a*), welke terstond de aanwezige hemiëdrie verraden. Uit de zuivere oplossingen ontstonden meestal de in fig. 17*b* afgebeelde, platte, rechthoekig begrensde kristallen, van bruinroode of bruingele kleur; deze laatste hebben veel standvastiger hoekwaarden, en zijn veel beter gebouwd, dan de sfenoïdische kristallen, bij welke aanzienlijke geometrische anomalieën gevonden werden.

Nochtans zijn beide soorten van kristallen blijkbaar geheel en al identiek.

Rhombisch-bisfenoïdisch.

$a : b : c = 1.0580 : 1 : 0.6806.$

Waargenomen vormen: $b = \{010\}$, sterk vóórheerschend en goed spiegelend; echter zijn de vlakken vaak geknikt, en geven dan meervoudige reflexen. Voorts: $m = \{110\}$, goede reflexen leverend, en



a Fig. 17. *b*

Linksdraaiend Triaethyleendiamine-Kobaltiperchloraat.

ongeveer even breed als $q = \{011\}$, welke vorm zéér glanzende vlakken vertoont; $r = \{101\}$, scherpe spiegelbeelden leverend en flink

ontwikkeld, ongeveer even groot als $o = \{111\}$; $\omega = \{1\bar{1}1\}$, daarentegen klein en hoewel scherpe reflexen gevend, toch vrij lichtzwak; $a = \{100\}$, zeer smal en lichtzwak. Bij de in fig. 17*a* afgebeelde kristallen is $o = \{111\}$, voorheerschend; $\omega = \{1\bar{1}1\}$, klein en smal; $b = \{010\}$, smal, doch goed spiegelend, evenals $a = \{100\}$, welke vorm ongeveer even breed ontwikkeld is; $c = \{001\}$, meestal ontbrekend, doch soms met één enkel, gekromd of rudimentair ontwikkeld vlak voorhanden.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:		*Berekend*:	
$b : o = (010) : (111) =$	*60°	12′	—	
$b : m = (010) : (110) =$	*43	23	—	
$b : q = (010) : (011) =$	55	48	55°	46′
$a : m = (100) : (110) =$	46	39	46	37
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	68	28	68	$28\frac{1}{2}$
$\omega : b = (1\bar{1}1) : (0\bar{1}0) =$	60	13	60	$12\frac{2}{3}$
$\omega : r = (1\bar{1}1) : (101) =$	29	49	29	45
$r : a = (101) : (\bar{1}00) =$	57	12	57	17
$r : r = (101) : (101) =$	65	43	65	36
$a : o = (100) : (111) =$	62	0	62	0
$c : o = (001) : (111) =$	43	0	43	8
$o : \omega = (111) : (11\bar{1}) =$	93	48	93	44
$\omega : o = (\bar{1}11) : (111) =$	55	11	55	46
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1) =$	59	50	59	32
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	86	13	86	16

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

Zwak dichroïtisch: op $\{010\}$ voor trillingen parallel aan de *a*-as; oranjegeel, voor zulke loodrecht daarop: geeloranje.

Het optisch assenvlak is $\{001\}$; waarschijnlijk is de *a*-as eerste bissectrix.

Het specifiek gewicht der kristallen werd pyknometrisch bepaald op: $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.888$, bij 25° C; 't molekulair volume is dus: 284.74.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 7.7657 : 7.3399 : 4.9955$.

XVII. *Racemisch Triaethyleendiamine-kobaltinitriet.*

Formule: $\{Co\,(Aein)_3\}\,(NO_2)_3$

Dunne oranjegele, in dikkere lagen oranjebruine, hexagonale plaatjes,

die vaak geknikte vlakken bezitten en parallel c vergroeid zijn, $m : m = (10\bar{1}0) : (01\bar{1}0) = 60°$; $m : c = (10\bar{1}0) : (0001) = 90°$.

De kristallen zijn optisch éénassig, en negatief dubbelbrekend. De optisch-aktieve komponenten zijn zóó sterk oplosbaar, dat het niet mogelijk bleek, om voor meting geschikte kristallen te verkrijgen.

Over de besluiten, waartoe deze metingen voeren, zie men Verhandeling I (Versl. Maart 1915) over dit zelfde onderwerp.

Groningen, Maart 1915.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt eene mededeeling aan getiteld: „*Een bijzondere bilineaire congruentie van rationale ruimtekrommen van den vijfden graad.*"

1. In een mededeeling opgenomen in het zittingsverslag van 26 Maart j.l. (deel XXII, bl. 1226) heb ik een congruentie van rationale ruimtekrommen van den vijfden graad, ϱ^5, beschouwd, die bepaald wordt door een net van kubische oppervlakken, waarvan de basis bestaat uit een kubische ruimtekromme, een rechte en een drietal punten. Tot een hiervan verschillende $[\varrho^5]$ komt men door uit te gaan van een net van kubische regelvlakken R^3, welke een rechte q tot dubbellijn hebben. Twee willekeurige exemplaren van dat net hebben nog een ϱ^5 gemeen, die rationaal is, omdat zij q tot quadrisecante heeft. Een willekeurig gekozen derde exemplaar snijdt ϱ^5 achtmaal op q, dus zevenmaal buiten q; bijgevolg hebben alle basiskrommen ϱ^5 der in het net begrepen bundels (R^3) zeven fundamentaalpunten F_k gemeen.

De congruentie $[\varrho^5]$ *bestaat dus uit de krommen* ϱ^5, *welke de rechte* q *viermaal snijden en door zeven punten* F *gaan.*

2. De hyperboloïde R_1^2, welke de rechte q en de zes punten F_k $(k = 2$ tot $7)$ bevat, heeft met een R^3 van het net nog een *rationale kromme* ϱ_1^4 gemeen, waarvan q een trisecante is. Deze ϱ_1^4 is bestanddeel van een ontaarde kromme der congruentie; het tweede bestanddeel is de rechte r_1, die F_1 verbindt met het punt R_1, waar ϱ_1^4 het vlak $(F_1 q)$ nog snijdt. Omgekeerd behoort bij elken straal van den waaier (r_1) een rationale ϱ_1^4, waarmee hij tot een ontaarde ϱ^5 is verbonden. Immers door elk punt van een rechte r_1 gaan ∞^1 regelvlakken R^3, welke r_1 gemeen hebben; deze gaan dus alle nog door een rationale ϱ^4, waarvan q een trisecante is. Alle bundels (R^3), die ontstaan als men r_1 om F_1 laat wentelen, hebben

het ontaarde regelvlak gemeen, dat uit het vlak $(F_1 q)$ en R_1^2 is samengesteld. Deze twee figuren hebben, behalve q, een rechte p_1 gemeen, welke blijkbaar de meetkundige plaats is van het punt $R_1 \equiv (r_1, \varrho_1^4)$.

Door de vijf punten F_k $(k = 3$ tot $7)$ kan een kubische ruimtekromme $\varrho^3_{1,2}$ gelegd worden, welke q tweemaal snijdt. Zijn R_1 en R_2 haar doorgangen op de vlakken $(F_1 q)$ en $(F_2 q)$, dan vormen de rechten $r_1 \equiv F_1 R_1$ en $r_2 \equiv F_2 R_2$ met $\varrho^3_{1,2}$ een ontaarde ϱ^5. Blijkbaar vormt $\varrho^3_{1,2}$ met q de doorsnede der hyperboloïden R_1^2 en R_2^2.

De congruentie bevat dus zeven stelsels ontaarde krommen (ϱ^4_k, r_k) *en* 21 *ontaarde figuren* $(\varrho^3_{kl}, r_k, r_l)$.

3. Elke kromme ϱ^5, welke de *singuliere quadrisecante* q in een punt S snijdt, behoort tot de basis van een bundel, waarvan alle exemplaren elkaar in S aanraken. Om de meetkundige plaats dier krommen te kunnen bepalen, beschouw ik twee willekeurige bundels van het net $[R^3]$. Worden aan elk regelvlak van den eersten bundel de beide regelvlakken van den tweeden bundel toegevoegd, welke het eerste regelvlak in S aanraken, dan verkeeren de bundels in een verwantschap (2,2). Tot de figuur van den 12^{en} graad, welke zij voortbrengen, behoort het gemeenschappelijk regelvlak blijkbaar tweemaal. De krommen ϱ^5 door S vormen dus een oppervlak Σ^6. Dit oppervlak moet een *monoïde* zijn, omdat een willekeurig door S getrokken rechte koorde is van *een* kromme ϱ^5, dus Σ^6 buiten S nog slechts in *een* punt snijdt. Uit de beschouwing van een vlakke doorsnede volgt gereedelijk, dat q *vierroudige rechte* der monoïde is.

Door het *vijfvoudig punt* S gaan de *zeven rechten* $F_k S$. Een willekeurige ϱ^5 der congruentie kan Σ^6 slechts op q en in de punten F snijden; hieruit volgt terstond, dat de monoïde *zeven dubbelpunten* F_k heeft.

Wordt Σ^6 uit S op een vlak φ geprojecteerd, dan vindt het stelsel ∞^1 der krommen, waarin de monoïde door een vlakkenbundel wordt gesneden, zijn afbeelding in een bundel van krommen φ^6, welke door de beelden F_k' der punten F_k gaan. Een dezer krommen heeft blijkbaar in F_k' een dubbelpunt; de overige krommen zullen dus in F_k' de raaklijn gemeen hebben. Maar dan heeft Σ^6 in alle punten van SF_k hetzelfde raakvlak: de monoïde heeft *zeven torsale rechten* SF_k.

De op Σ^6 gelegen krommen ϱ^5 worden afgebeeld door een bundel van rationale krommen φ^4, welke door de zeven punten F_k' en driemaal door den doorgang Q van q gaan. Tot dien bundel behoo-

ren zeven exemplaren, welke ieder bestaan uit een rechte QF_k' en een nodale q^3 door de overige punten F'. Zulk een figuur is het beeld van een ontaarde ϱ^5, waarvan de ϱ^4 door S gaat, terwijl de rechte r door het vlak $(F_k q)$ wordt ingesneden.

4. Het oppervlak A gevormd door de krommen ϱ^5, welke een rechte l snijden, heeft q tot *zesvoudige rechte*; immers in haar snijpunten met een monoïde Σ^6 ontmoet l zes krommen ϱ^5, die door den top S der monoïde gaan.

De doorsnede van A met het vlak $(F_1 q)$ bestaat uit de zesvoudige rechte q en drie rechten r_1; hiervan wordt een door l gesneden, de andere twee worden aangewezen door de beide krommen $\varrho_1{}^4$, welke op l rusten (§ 2). Het oppervlak A is dus van den *negenden graad*; het heeft *zeven drievoudige punten* F_k en bevat 21 *rechten* r.

De graad van A kan ook aldus bepaald worden. Als in § 3 beschouw ik twee bundels (R^3). Worden elke twee elkaar op l snijdende regelvlakken aan elkaar toegevoegd, dan ontstaat een verwantschap (3,3). De daardoor voortgebrachte figuur is van den 18^{en} graad en bestaat uit het driemaal in rekening te brengen gemeenschappelijke regelvlak der bundels en het oppervlak A; dit is dus van den negenden graad.

Een vlak λ door l snijdt A^9 volgens een kromme λ^8. De kromme ϱ^5, welke l tot koorde heeft (dus *dubbelkromme* van A^9 is) gaat door twee der snijpunten van l en λ^8; in elk der overige zes snijpunten wordt λ door een ϱ^5 aangeraakt. De meetkundige plaats der punten, waarin een vlak q door krommen ϱ^5 wordt aangeraakt, is dus een *kromme van den zesden graad*, q^6, met *vijfvoudig punt* $S_0 = (q, q)$.

Met een willekeurig oppervlak A^9 heeft deze kromme, buiten S_0, $6 \times 9 - 5 \times 6 = 24$ punten gemeen. De krommen, die een vlak q raken, vormen dus een *oppervlak van den graad* 24, Φ^{24}.

Een monoïde Σ^6 heeft met q^6, buiten S_0, nog $6 \times 6 - 5 \times 4 = 16$ punten gemeen; op q^6 liggen dus de raakpunten van 16 krommen ϱ^5, welke door den top van Σ^6 gaan, m. a. w. Φ^{24} heeft q tot *zestienvoudige rechte*.

Een willekeurige ϱ^5 snijdt Φ^{24} dus 64 maal op q; daar de overige 56 doorsneden in de punten F vereenigd zijn, heeft Φ^{24} *zeven achtvoudige punten* F.

De hyperboloïde R_1^2 heeft met φ^6, buiten S_0, 7 punten gemeen; in die punten wordt q geraakt door evenzoovele rationale krommen ϱ_1^4. De overeenkomstige rechten r_1 liggen op Φ^{24}. De doorsnede van dit oppervlak met $(F_1 q)$ bestaat uit q en 8 rechten r_1. De achtste

van die rechten behoort bij een ontaarde ϱ^5, welke een oneigenlijke aanraking met q heeft.

Het vlak q heeft met Φ^{24}, behalve de dubbel te tellen aanrakingskromme φ^6, nog een kromme q^{12} gemeen, welke in S_0 een zesvoudig punt heeft. Buiten S_0 hebben q^6 en q^{12} nog $6 \times 12 - 5 \times 6 = 42$ punten gemeen; hieruit volgt, dat *elk vlak door* 21 *krommen* ϱ^5 *wordt geosculeerd.*

De kromme ψ^6, waarlangs het vlak ψ wordt aangeraakt door Ψ^{24}, heeft met Φ^{24}, buiten den doorgang van q, nog $6 \times 24 - 5 \times 16 = 64$ punten gemeen. *Twee willekeurige vlakken worden dus door* 64 *krommen* ϱ^5 *geraakt.*

5. Elke rechte t, die drie punten van een ϱ^5 bevat, is een *singuliere trisecante.* Immers door t gaat één R^3; de overige regelvlakken van het net snijden haar dus in de drietallen van een involutie, zoodat zij trisecante is voor ∞^1 krommen ϱ^5. Hieruit volgt, dat de singuliere trisecanten een *congruentie* vormen. Omdat elke ϱ^5 in ieder van haar punten door drie trisecanten wordt gesneden, *is de congruentie* $[t]$ *van de derde orde.*

De fundamentaalpunten F zijn *singuliere punten* van $[t]$; immers elk dier punten draagt ∞^1 singuliere trisecanten. De kegel $\mathfrak{T}$, dien zij vormen, heeft met den kegel $\mathfrak{K}^4$, die een willekeurige ϱ^5 uit F projecteert, drie rechten t gemeen, welke dubbelribben van $\mathfrak{K}^4$ zijn, en verder de rechten naar de overige zes punten F. Hieruit volgt, dat $\mathfrak{T}$ een kubische kegel is. De punten F zijn derhalve *singuliere punten van de derde orde voor de stralencongruentie* $[t]$.

De trisecanten van ϱ^5 vormen een regelvlak $\mathfrak{R}^8$, waarop ϱ^5 drievoudige kromme is. [1])

Het axiale regelvlak $\mathfrak{A}$ der rechten t, die op een rechte a rusten, heeft dus met een ϱ^5 de 24 punten gemeen waarin ϱ^5 wordt gesneden door de acht trisecanten, welke a snijden. Buiten deze punten hebben zij nog slechts de zeven punten F gemeen, welke evenwel drievoudig zijn op $\mathfrak{A}$. Wij besluiten hieruit, dat $\mathfrak{A}$ een regelvlak van den negenden graad moet zijn. Daar a hierop een drievoudige rechte is, bevat een vlak door a nog zes rechten t. *De stralencongruentie* $[t]$ *is dus van de zesde klasse.*

In verband hiermede bevat het vlak $F_1F_2F_3$, behalve de drie rechten F_1F_2, F_2F_3, F_3F_1, drie trisecanten, die achtereenvolgens door F_1, F_2, F_3 gaan.

---

[1]) De steunpunten der trisecanten vormen de paren van een involutorische verwantschap (6). De involutie I_5, welke de vlakken door een rechte l op ϱ^5 insnijden, heeft met (6) blijkbaar **24** paren gemeen; dus rusten op l acht trisecanten.

De drie rechten t, welke in een willekeurig punt P samenkomen, zijn dubbelrechten op het oppervlak Π^6, dat de steunpunten bevat van de door P getrokken koorden van krommen der $[\varrho^5]$. Met den kegel, welke de door P gaande ϱ^5 uit P projecteert, heeft Π^6, behalve die ϱ^5, slechts rechten door P gemeen; deze zijn de drie trisecanten uit P, welke voor beide oppervlakken dubbellijnen zijn, en de zeven singuliere bisecanten PF_k. Uit de beschouwing van de punten welke Π^6 gemeen heeft met een willekeurige ϱ^5 volgt, dat dit oppervlak dubbelpunten heeft in de zeven fundamentaalpunten.

Voor een punt S der singuliere quadrisecante gaat Π^6 over in de monoïde Σ^6.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: „*Bilineaire congruenties van elliptische en hyperelliptische ruimtekrommen van den vijfden graad.*"

1. Wij beschouwen een net van kubische oppervlakken Φ^3, waarvan alle exemplaren een *rationale kromme van den vierden graad*, σ^4, gemeen hebben. Twee willekeurige Φ^3 hebben nog een *elliptische kromme van den vijfden graad*, ϱ^5, gemeen, welke in *tien* punten op σ^4 rust. Een derde oppervlak van het net snijdt ϱ^5 dus, buiten σ^4, in *vijf* punten F_k; deze vormen met σ^4 de basis van het net. Daar een Φ^3 door 13 punten van σ^4 deze kromme geheel bevat, kan men ter bepaling van het net slechts vier der punten F_k willekeurig aannemen. De basiskrommen ϱ^5 der bundels van het net vormen een *bilineaire congruentie, met singuliere kromme σ^4 en vijf fundamentaalpunten F_k.*

De singuliere kromme σ^4 kan vervangen worden door het samenstel van een σ^3 met een van haar secanten, of door het samenstel van twee kegelsneden, welke één punt gemeen hebben, of door de figuur bestaande uit een kegelsnede en twee rechten, die haar snijden.

2. De krommen ϱ^5, welke σ^4 in het *singuliere punt S* snijden, vormen een kubisch oppervlak Σ^3, met dubbelpunt S, dat tot het net behoort; S is dus een *singulier punt van de derde orde.* De monoïden Σ^3 behoorende bij twee punten S hebben σ^4 en een kromme ϱ^5 gemeen; door twee punten van σ^4 gaat dus in het algemeen slechts één kromme ϱ^5. De groepen van 10 punten, welke σ^4 met de krommen der congruentie gemeen heeft, vormen dus een involutie van den tweeden rang. Op σ^4 liggen bijgevolg 36 puntenparen, welke ieder ∞^1 krommen ϱ^5 dragen; anders gezegd, het net

bevat 36 dimonoïden, waarvan de beide dubbelpunten op σ^4 zijn gelegen. Verder bevat de congruentie 24 krommen ϱ^5, die de singuliere kromme σ^4 osculeeren.

De krommen ϱ^5, welke op de monoïde Σ^3 liggen, worden, door centrale projectie uit S, afgebeeld in een bundel van vlakke krommen q^4, met twee dubbele basispunten en acht enkelvoudige basispunten; hiertoe behooren de beelden der vijf fundamentaalpunten. De overige drie zijn de doorgangen van *drie singuliere bisecanten b*; door elk punt van zulk een rechte gaat een ϱ^5 van Σ^3. De beide dubbelpunten zijn de doorgangen van *twee singuliere trisecanten t*; elke rechte t wordt door elke ϱ^5 der monoïde nog in twee punten gesneden; voor twee ϱ^5 is t raaklijn. De drie rechten b en de beide rechten t liggen natuurlijk op Σ^3; de zesde rechte door S is een *trisecante d* van σ^4. Zij is bestanddeel van een *ontaarde* ϱ^5; immers alle Φ^3 door een willekeurig punt van d bevatten deze rechte en hebben verder nog een *elliptische kromme* ϱ^4 gemeen.

3. De meetkundige plaats der rechten d is de *hyperboloïde* Δ^2, welke door σ^4 kan gelegd worden. Deze heeft met een monoïde Σ^3 de singuliere kromme σ^4 en twee trisecanten d gemeen. Dus bevat Σ^3 een rechte d, die *niet* door S gaat; de aan deze rechte gekoppelde kromme ϱ^4 moet dan het punt S bevatten. Zij wordt afgebeeld door een kromme q^3, welke de doorgangen der rechten t, b en de beelden der punten F bevat, terwijl de verbindingslijn der doorgangen van de beide singuliere trisecanten t het beeld is van de bij deze ϱ^4 behoorende rechte d.

De meetkundige plaats der krommen ϱ^4 heeft met Σ^3 de krommen σ^4 en twee krommen ϱ^4 gemeen; zij is dus een *oppervlak van den vierden graad*, Δ^4. Met Δ^2 heeft Δ^4 de kromme σ^4 gemeen; de restdoorsnede is een rationale kromme δ^4, de meetkundige plaats van het punt $D = (d, \varrho^4)$. Daar de trisecanten van δ^4 de tweede regelschaar van Δ^2 vormen, hebben δ^4 en σ^4 tien punten gemeen. Dit wordt bevestigd door de opmerking, dat de paren d, ϱ^4 op σ^4 een verwantschap (7, 3) bepalen, welke de genoemde 10 punten tot coïncidenties heeft.

4. De meetkundige plaats der puntenparen, welke de krommen ϱ^5 gemeen hebben met hun door een punt P getrokken koorden, is een oppervlak Π^6, met viervoudig punt P. De raaklijnen in P vormen den kegel $\mathfrak{K}^4$, welke de door P gelegde kromme ϱ^5 projecteert; de beide trisecanten t dezer kromme zijn dubbelribben van dien kegel en tevens dubbellijnen van Π^6. De kegel, welke σ^4 uit P projecteert,

heeft met $\mathfrak{K}^4$ de 10 ribben gemeen, die de snijpunten van σ^4 en ϱ^5 bevatten; de overige 6 gemeenschappelijke ribben q zijn singuliere bisecanten. Immers q is koorde van de kromme ϱ^5, die door P gaat, en tevens van een ϱ^5, die haar op σ^4 snijdt; maar dan moet zij koorde van ∞^1 krommen ϱ^5 zijn. Inderdaad behoort het oppervlak Φ^3, dat door q, σ^4 en ϱ^5 kan gelegd worden, tot het net; de andere oppervlakken van dit net snijden q dus in de paren van een quadratische involutie; anders gezegd, q is singuliere bisecante.

De zes rechten q liggen blijkbaar op Π^6; dit oppervlak bevat ook de vijf rechten $f_k = PF_k$, welke, evenals de boven genoemde rechten b, *bijzondere* (parabolische) *singuliere bisecanten* zijn; door elk punt f gaat n.l. een ϱ^5, welke haar tweede steunpunt in F heeft, zoodat de involutie der steunpunten parabolisch is. De doorsnede van Π^6 en $\mathfrak{K}^4$ bestaat blijkbaar uit een ϱ^5, twee rechten t (die voor beide oppervlakken dubbelrechten zijn), vijf rechten f en zes rechten q.

Voor een punt S der singuliere kromme σ^4 bestaat het oppervlak Π^6 uit twee deelen: de *monoïde* Σ^3 en een *kubischen kegel* gevormd door de singuliere bisecanten q welke σ^4 in S snijden. Daar een vlak vier punten S, dus 4×3 rechten q bevat, vormen de singuliere bisecanten een tot den secantencomplex van σ^4 behoorende stralencongruentie (6, 12), welke in σ^4 een singuliere kromme van de derde orde bezit.

5. De singuliere trisecanten t vormen, zooals gebleken is, een stralencongruentie van de *tweede orde.* Deze heeft de vijf fundamentaalpunten F tot *singuliere punten,* want elk dier punten draagt ∞^1 rechten t, welke een kegelvlak $\mathfrak{T}$ vormen. Met den kegel $\mathfrak{F}^4$, die een willekeurige ϱ^5 uit F projecteert, heeft $\mathfrak{T}$ de vier rechten naar de overige punten F gemeen en verder de twee rechten t door F. Daar deze rechten dubbelribben van $\mathfrak{F}^4$ zijn, moet $\mathfrak{T}$ een quadratische kegel wezen. De congruentie $[t]$ heeft dus *vijf singuliere punten van de tweede orde.*

De trisecanten t van een ϱ^5 vormen [1]) een regelvlak $\mathfrak{R}^5$, met dubbelkromme ϱ^5. Het axiale regelvlak $\mathfrak{A}$ gevormd door de rechten t, die een gegeven rechte a snijden, heeft met een willekeurige ϱ^5 vooreerst de 5×3 punten gemeen, waarin ϱ^5 wordt gesneden door de vijf rechten t, welke op a rusten. Bovendien hebben zij de vijf punten F gemeen, die evenwel dubbelpunten van $\mathfrak{A}$ zijn. Derhalve is $\mathfrak{A}$ een regelvlak van den vijfden graad. Daar a dubbelrechte van $\mathfrak{A}^5$ is, bevat een vlak door a nog drie rechten t; bijgevolg vormen de *singuliere trisecanten een congruentie* (2, 3).

1) Zie b.v. mijn mededeeling in deel VIII (bl. 451) van deze Verslagen.

6. Een rechte l snijdt drie krommen ϱ^5 van een monoïde Σ^3; derhalve is σ^4 *drievoudige kromme* op het oppervlak A gevormd door de ϱ^5, die l snijden. Daar twee oppervlakken A^x, buiten σ^4, nog slechts x krommen ϱ^5 gemeen hebben, is $x^2 = 5x + 36$, dus $x = 9$. Een willekeurige kromme ϱ^5 snijdt A^9 op σ^4 in 10×3 punten, dus in F_k in 15 punten; dus heeft A^9 *vijf drievoudige punten* F_k. Op A^9 liggen (§ 3) *zes* rechten en *zes* elliptische krommen ϱ^4; de ϱ^5, welke l tot koorde heeft, is *dubbelkromme*.

In een vlak λ door l bepaalt de congruentie $[\varrho^5]$ een quintupelinvolutie, welke vier singuliere punten S van de derde orde bezit. Zij transformeert een rechte l in een kromme λ^8 met vier drievoudige punten, en heeft een *coïncidentiekromme* van den zesden graad, γ^6, met vier dubbelpunten S. Met een willekeurig oppervlak A^9 heeft γ^6, buiten S_k, $9 \times 6 - 4 \times 3 \times 2 = 30$ punten gemeen. De krommen ϱ^5, welke een vlak φ raken, vormen dus een oppervlak Φ^{30}; hierop is σ^4 een *tienvoudige kromme* (Σ^3 snijdt γ^6, buiten S_k, in $3 \times 6 - 4 \times 2$ punten) terwijl F_k *tienvoudige punten* zijn (een willekeurige ϱ^5 snijdt Φ^{30} buiten σ^4, in $5 \times 30 - 10 \times 10$ punten.

Met φ heeft Φ^{30} nog een kromme φ^{18} gemeen, welke vier zesvoudige punten S bezit; zij raakt φ^6 in 30 punten; φ wordt dus door *dertig krommen* ϱ^5 *geosculeerd*.

Twee oppervlakken Φ^{30} hebben, buiten σ^4, 100 krommen ϱ^5 gemeen; *twee vlakken* worden dus door 100 krommen ϱ^5 *aangeraakt*.

7. Wanneer alle oppervlakken Φ^3 van een net een *elliptische ruimtekromme* σ^4 gemeen hebben, dan vormen de veranderlijke basiskrommen ϱ^5 der in het net begrepen bundels een *bilineaire congruentie van hyperelliptische krommen*. Elke ϱ^5 rust in *acht* punten op σ^4 en heeft met een willekeurig oppervlak Φ^3 nog *zeven fundamentaalpunten* F_k gemeen. Daar het net door σ^4 en vijf punten F volkomen bepaald is, kunnen de punten F niet willekeurig aangenomen worden.

De *singuliere kromme* σ^4 kan vervangen worden door het samenstel van een kromme σ^3 en een van haar koorden, of door twee kegelsneden, welke twee punten gemeen hebben. [1])

8. De *monoïde* Σ^3, welke het *singuliere punt* S tot dubbelpunt heeft en tot het net $[\Phi^3]$ behoort, bevat ook nu weer alle ϱ^5, die de singuliere kromme σ^4 in S snijden. Bij afbeelding van Σ^3 op een

[1]) In beide gevallen zal een Φ^3, dat 12 punten der basisfiguur bevat, deze geheel bevatten. Dit verduidelijkt het feit, dat Φ^3 slechts door 12 punten der elliptische σ^4 behoeft gelegd te worden om haar geheel te bevatten.

vlak q gaat het stelsel dier krommen over in een bundel van hyperelliptische krommen q^4, met een dubbel basispunt en 12 enkelvoudige basispunten. Het eerste is de doorgang van een singuliere trisecante t, dus van een rechte door S, welke door alle op Σ^3 gelegen ϱ^5 nog tweemaal gesneden wordt.

Tot de enkelvoudige basispunten behooren de centrale projecties der 7 fundamentaalpunten. De overige vijf zijn *singuliere bisecanten* b, dus rechten, welke met elke ϱ^5 door S nog een tweede punt gemeen hebben. Met de reeds genoemde trisecante vormen zij het zestal rechten van Σ^3 door S. De rechten b zijn, evenals de rechten f door de fundamentaalpunten, *parabolische bisecanten.*

9. Op dezelfde wijs als boven (§ 4) toont men aan, dat een willekeurig punt *acht singuliere bisecanten* q draagt, d.z. rechten, die door $[\Phi^3]$ in de paren van een involutie worden gesneden; zij behooren tot den secantencomplex van σ^4. De rechten q door een punt S van σ^4 vormen ook nu weer een *kubischen kegel,* zoodat $[q]$ een *stralencongruentie* (8, 12) is.

De singuliere trisecanten t vormen een congruentie van de *eerste orde,* welke de punten F tot singuliere punten heeft. De bij F behoorende singuliere kegel $\mathfrak{T}$, is quadratisch, omdat hij met den kegel $\mathfrak{F}^4$, die een willekeurige ϱ^5 uit F projecteert, zes rechten FF' en een trisecante t gemeen heeft, welke dubbelribbe is van $\mathfrak{F}^4$. Daar de trisecanten van ϱ^5 een regelvlak $\mathfrak{R}^2$ vormen, heeft het axiale regelvlak $\mathfrak{A}$, behoorende bij een rechte a, met een ϱ^5 de zes steunpunten van twee trisecanten en de zeven dubbelpunten F gemeen, is dus van den vierden graad. Maar dan is $[t]$ van *de derde klasse,* derhalve de congruentie der bisecanten van een *kubische kromme* τ^3, welke door de zeven punten F gaat.

Evenals in § 6 vindt men dat twee willekeurige rechten door *negen* krommen ϱ^5 worden gesneden, dat twee willekeurige vlakken door *honderd* krommen worden geraakt, dat er *dertig* krommen zijn, die een gegeven vlak osculeeren.

Ook hier zijn de fundamentaalpunten drievoudig op A^9, tienvoudig op Φ^{30}.

Wiskunde. — De Heer BROUWER biedt een mededeeling aan: *„Opmerking over inwendige grensverzamelingen".*

Het begrip van *inwendige grensverzameling,* als verzameling der aan een fundamentaalreeks van gebiedsverzamelingen gemeenschappelijke punten, werd, na te zijn voorbereid door BOREL [1]), ingevoerd door YOUNG [2]). De beide fundamenteele theorema's omtrent deze verzamelingen zijn de volgende:

1. *Een inwendige grensverzameling met een bestanddeel, dat dicht in zichzelf is, bezit de continue machtigheid.*

2. *Een aftelbare puntverzameling zonder bestanddeel, dat dicht in zichzelf is, is een inwendige grensverzameling.*

Het eerste theorema is, aanvankelijk voor het lineaire gebied, later voor n dimensies, bewezen door YOUNG [3]). Van het tweede theorema is voor het eerst een bewijs geleverd door HOBSON [4]). Weliswaar namelijk kan dit theorema worden beschouwd als gevolg van de volgende een weinig vroeger door YOUNG [5]) uitgesproken stelling:

3. *Bij elke puntverzameling Q bestaat een inwendige grensverzameling, die behalve Q slechts grenspunten van de totale inhaerentie* [6]) *van Q bevat;*

doch het van deze eigenschap door YOUNG [5]) gegeven bewijs berust op de hulpstelling: *„Elke der opvolgende adhaerenties* [7]) *eener puntverzameling bestaat uitsluitend uit punten, die grenspunten van elke voorafgaande adhaerentie zijn"*, en deze hulpstelling is door YOUNG foutief bewezen [8]), zoodat de prioriteit voor het bewijs van theorema 2 ongetwijfeld aan HOBSON toekomt.

Men kan echter tot theorema 2 op een veel eenvoudiger manier dan HOBSON en YOUNG geraken door middel van het volgende [9]) korte en voor n dimensies geldige bewijs van stelling 3:

---

[1]) Leçons sur la théorie des fonctions, p. 44.

[2]) Leipziger Ber. 1903, p. 288; Proc. London M. S. (2) 3, p. 372.

[3]) Leipziger Ber. 1903, p. 289—292; Proc. London M. S. (2) 3, p. 372—374. Niet geheel nauwkeurig worden deze bewijzen gerefereerd door SCHOENFLIES, Bericht über die Mengenlehre II, p. 81 en Entwickelung der Mengenlehre I, p. 356.

[4]) Proc. London M. S. (2) 2, p. 316—323.

[5]) Proc. London M. S. (2) 1, p. 262—266.

[6]) Vgl. CANTOR, Acta Mathematica 7, p. 117.

[7]) CANTOR, l. c. p. 110.

[8]) Quarterly Journ. of Math., vol. 35, p. 115. De fout ligt in de woorden (regel 8—6 v.o.): „Thus P, being a limiting point of every one of the derived coherences, is a limiting point of F". Een ongeveer twee jaar geleden aan mij gericht schrijven van G. CHISHOLM YOUNG bevat een correct bewijs der hulpstelling.

[9]) Dit bewijs werd ongeveer twee jaar geleden medegedeeld aan SCHOENFLIES, die het (vgl. Entwickelung der Mengenlehre I, p. 356) heeft overgenomen ter

Voor elk geheel positief getal ν construeere men om elk punt q van Q als middelpunt een bol, wiens straal kleiner is dan ε_ν ($lim\ \varepsilon_\nu = 0$), en die, als q een punt is van de adhaerentie $Qc^\beta a$, alle punten der afgeleide van Qc^β buitensluit. Op deze wijze wordt voor elk geheel positief getal ν een Q binnen zich bevattende gebiedsverzameling J_ν bepaald.

De inwendige grensverzameling $\mathfrak{D}(J_\nu)$ bezit nu de gestelde eigenschap. Is namelijk p een grenspunt van Q, dat niet tot Q behoort, en geen grenspunt is van de totale inhaerentie van Q, dan bestaat een transfiniet getal τ_p zoodanig, dat p geen grenspunt is van Qc^{τ_p}, doch voor elke $\alpha < \tau_p$ een grenspunt is van Qc^α. Het punt p ligt dan eenerzijds buiten alle om punten van $\sum\limits_{\alpha<\tau_p} Qc^\alpha a$ geconstrueerde bollen, andererzijds is een geheel positief getal σ_p aan te geven zoodanig, dat alle voor $\nu > \sigma_p$ om punten van Qc^{τ_p} geconstrueerde bollen het punt p buitensluiten. Derhalve ligt p buiten elke J_ν, waarvoor $\nu > \sigma_p$, dus ook buiten $\mathfrak{D}(J_\nu)$, hetgeen te bewijzen was.

Scheikunde. — De Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*” XVIII.

In de vorige mededeelingen zijn reeds hier en daar enkele evenwichten tusschen vaste stoffen en damp ter sprake gekomen; wij zullen enkele dezer evenwichten thans nader beschouwen. Naargelang F en G unaire, binaire of ternaire phasen zijn, kunnen wij verschillende gevallen onderscheiden.

I. Het evenwicht $F + G$; F is eene ternaire verbinding, G een ternaire damp.

Het evenwicht $F + G$ is, bij P en T constant, monovariant; dit beteekent dat de dampen, die met vast F in evenwicht kunnen zijn, door eene kurve worden voorgesteld. Om deze kurve te vinden brengen wij een kegel aan, die het dampblad van het ζ-vlak raakt en die zijn top heeft in het punt, dat de ζ van de vaste stof F voorstelt. De projectie van de raakkromme is de gezochte kurve n.l. de verzadigingskurve (bij P en T constant) van de stof F. Uit deze afleiding blijkt tevens dat deze kurve circumphasig is en dat men van F uit geene raaklijn aan haar kan trekken. Het evenwicht $F + G$ is bepaald door:

---

afleiding van het volgende bijzondere geval van theorema 2: „*Elke deelverzameling eener aftelbare afgesloten puntverzameling is een inwendige grensverzameling.*” Vgl. hiermee HOBSON, l. c. p. 320: „*Every reducible set is an inner limiting set*”.

$$Z_1 + (\alpha - x_1)\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} + (\beta - y_1)\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \zeta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Houdt men in (1) P en T constant dan bepaalt ze de dampverzadigingskurve (P, T) van F. Neemt men aan dat de verbinding F in den damp geheel gesplitst is in hare komponenten en dat de gaswetten doorgaan, dan gaat (1) over in:

$$\alpha \log x_1 + \beta \log y_1 + (1-\alpha-\beta) \log (1-x_1-y_1) = C \quad . \quad . \quad (2)$$

of

$$x_1^{\alpha} y_1^{\beta} (1-x_1-y_1)^{1-\alpha-\beta} = C_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

waarin C en C_1 onafhankelijk zijn van x_1 en y_1 maar afhankelijk van P en T. Voert men de partieele dampspanningen:

$$P_A = x_1 P, \qquad P_B = y_1 P \quad \text{en} \quad P_C = (1-x_1-y_1) P$$

in, dan gaat (2) over in:

$$\alpha \log P_A + \beta \log P_B + (1-\alpha-\beta) \log P_C = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

of

$$P_A^{\alpha} \, . \, P_B^{\beta} \, P_C^{1-\alpha-\beta} = C_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

Houdt men de temperatuur constant dan volgt uit (1)

$$\left.\begin{aligned} &[(x_1-\alpha) r_1 + (y_1-\beta) s_1]\, dx_1 + [(x_1-\alpha) s_1 + (y_1-\beta) t_1]\, dy_1 = \\ &= \left[V_1 - v + (\alpha - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (\beta - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right] dP \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (4)$$

Wij noemen den afstand van F tot een punt $(x_1\, y_1)$ der dampverzadigingskurve l; wij nemen dl positief in zulke richting dat l grooter wordt. Wij hebben dan:

$$\frac{dl}{l} = \frac{dx_1}{x_1 - \alpha} = \frac{dy_1}{y_1 - \beta}.$$

Substitueert men deze waarde van dx_1 en dy_1 in (4) en stelt men den coëfficient van dP door ΔV_1 voor, dan vindt men:

$$dl = \frac{l \, . \, \Delta V_1 \, . \, dP}{(x_1-\alpha)^2 r_1 + 2 (x_1-\alpha)(y_1-\beta) s_1 + (y_1-\beta)^2 t_1} \quad . \quad . \quad (5)$$

Hierin is ΔV_1 de volumentoename als 1 Mol vast F in zoo'n groote hoeveelheid damp sublimeert, dat de samenstelling niet verandert. Uit (5) volgt: ieder punt der dampverzadigingskurve beweegt zich bij drukverhooging $(dP > 0)$ van F weg $(dl > 0)$ en bij drukverlaging $(dP < 0)$ naar F toe. $(dl < 0)$. Men kan dit ook zoo uitdrukken: bij drukverhooging breidt de dampverzadigingskurve zich uit, bij drukverlaging trekt ze zich samen.

Op overeenkomstige wijze vindt men: bij temperatuurverhooging trekt de dampverzadigingskurve zich samen, bij temperatuurverlaging breidt ze zich uit.

Houdt men de temperatuur constant en verlaagt men den druk dan zal de dampverzadigingskurve, daar zij zich samentrekt, zich bij een bepaalden druk tot het punt F reduceeren. De vaste stof F is dan in evenwicht met een damp van de samenstelling F of met andere woorden: de vaste stof F sublimeert. Bij elke temperatuur T behoort dus een bepaalde druk P, waarbij F sublimeert. Zet men in een P,T-diagram de temperaturen en de daarbij behoorende sublimatiedrukken uit, dan krijgt men de sublimatiekurve van de stof F. [Men zie b.v. kurve aK in fig. 3 (III)]. Wij hebben vroeger gezien dat deze kurve in het bovenste sublimatiepunt K eindigt; bij hoogere temperaturen vormt zich n.l. vast F + vloeistof + damp. Als de vloeistofvorming uitblijft, dan kan deze kurve natuurlijk verder vervolgd worden.

II. Het evenwicht $F+G$; F is eene binaire verbinding, G een ternaire damp.

Met behulp van het dampblad van het ζ-vlak vindt men dat de dampen, die met vast F in evenwicht kunnen zijn, weer eene kurve vormen. Is F eene binaire verbinding van B en C, dan heeft deze dampverzadigingskurve twee eindpunten op zijde BC; het punt F ligt steeds tusschen deze beide eindpunten. Wij noemen deze kurve daarom weer circumphasig. De binaire verbinding kan dus in evenwicht zijn met eene reeks van ternaire en met twee binaire, uit B en C bestaande, dampen. Het evenwicht is bepaald door (1), als men hierin $\alpha=0$ stelt.

Men vindt hieruit voor de dampverzadigingskurve:

$$[x_1 r_1 + (y_1-\beta) s_1]\, dx_1 + [x_1 s_1 + (y_1-\beta) t_1]\, dy_1 = 0 \quad . \quad . \quad (6)$$

[Men vindt dit ook uit (4) door hierin $\alpha=0$ en $dP=0$ te stellen]. Voor een eindpunt dezer kurve op zijde BC is $x_1=0$ en $Lim\ x_1 r_1 = RT$; de raaklijn in dit eindpunt is dus bepaald door:

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{x_1=0} = -\frac{RT+(y_1-\beta)s_1}{(y_1-\beta)t_1} = -\frac{y_1(1-y_1)+y_1-\beta}{y_1-\beta} \quad . \quad . \quad (7)$$

De eerste uitdrukking geldt algemeen; de tweede alleen als de gaswetten doorgaan.

Voor de beweging dezer kurve bij P- of T-verandering gelden de onder I vermelde regels.

Op overeenkomstige wijze als in I vindt men ook hier dat bij elke temperatuur een bepaalde druk bestaat, waarbij de dampverzadigingskurve zich tot het punt F reduceert; deze druk is de sublimatiedruk van de binaire verbinding F. In een P,T-diagram is dus eene sublimatiekurve van F te teekenen.

III. Het evenwicht $F + G$; F is een der komponenten; G een ternaire damp.

Wij vinden dat de met vast F in evenwicht zijnde dampen weer eene kurve vormen. Is F de komponent B, dan heeft deze dampverzadigingskurve twee eindpunten, het eene op zijde BA, het andere op zijde BC. De komponent B kan dus in evenwicht zijn met eene reeks van ternaire en met twee binaire dampen. De eene binaire damp bevat B en C, de andere B en A. Het evenwicht is bepaald door (1), als men hierin $\alpha = 0$ en $\beta = 0$ stelt. Voor de beweging dezer kurve bij P- of T-verandering gelden weer de hierboven vermelde regels. Voor het verdwijnen van de dampverzadigingskurve in punt B, den sublimatiedruk en de sublimatiekurve van B geldt hetzelfde als in het geval I.

IV. Het evenwicht $F + F' + G$; G is een ternaire damp. Wij onderscheiden hierbij, naargelang de vaste stoffen samen al of niet de drie komponenten bevatten, twee gevallen.

1. F en F' bevatten samen de drie komponenten.

De lijn FF' ligt dus binnen den driehoek; dit is natuurlijk steeds het geval, als éene of beide stoffen ternaire verbindingen zijn. Het kan echter ook als beide stoffen binaire verbindingen zijn en zelfs als een dezer een der komponenten is.

Het evenwicht $F + F' + G$ is, bij P en T constant, invariant; dit beteekent dat bij gegeven P en T de damp eene bepaalde samenstelling heeft. Men kan dit ook op de volgende wijze inzien. Wij denken ons bij de gegeven P en T de dampverzadigingskurven van F en F' geteekend. Deze kunnen elkaar al of niet snijden; als overgangsgeval kunnen zij elkaar raken.

Snijden zij elkaar niet, dan bestaan er twee dampen G_1 en G_2, die met $F + F'$ in evenwicht kunnen zijn; deze beide dampen liggen aan weerszijden der lijn FF'. Bij de gegeven P en T bestaan dus de evenwichten: $F + F' + G_1$ en $F + F' + G_2$.

Houdt men de temperatuur constant en verlaagt men den druk, dan trekken beide kurven zich samen; de beide snijpunten naderen dan tot elkaar om ten slotte in een punt r samen te vallen. Dit punt r is het raakpunt der beide kurven en ligt op de lijn FF'. De punten F, F' en r kunnen ten opzichte van elkaar op 3 wijzen liggen.

A. Het punt r ligt tusschen F en F'; de beide kurven raken elkaar in r dus uitwendig. Er kan dus de reactie $F + F' \rightleftarrows G$ optreden. Brengt men F en F' in eene ruimte, dan verdampt een deel

van elk der stoffen om den damp G te vormen. Wij noemen dit eene congruente sublimatie van $F + F'$.

B. Het punt F' ligt tusschen F en r; de beide kurven raken elkaar in r dus inwendig; de dampverzadigingskurve van F omsluit die van F'. Er kan dus de reactie $F' \rightleftarrows F + G$ optreden. Brengt men F en F' in eene ruimte, dan zal dus, om den damp G te vormen, alleen een deel van F' verdampen, terwijl zich tevens vast F afscheidt. Om het evenwicht $F + F' + G$ te krijgen behoeft men dus slechts eene voldoende hoeveelheid F' in eene ruimte te brengen. Wij noemen dit eene incongruente sublimatie van $F + F'$.

C. Het punt F ligt tusschen F' en r. Dit geval is volkomen analoog aan het vorige.

D. Als overgangsgeval tusschen *A* en *B* (of *C*) valt punt r met F' (of F) samen. Wij komen verder hierop terug.

Verlaagt men den druk tot beneden P_r dan verdwijnen de snijpunten. In het sub *A* genoemde geval liggen dan de beide kurven buiten elkaar; de evenwichten $F + G$ en $F' + G$ treden dan beide in stabielen toestand op. Bij verdere P-verlaging verdwijnen deze kurven; die van F bij den sublimatiedruk van F, die van F' bij den sublimatiedruk van F'.

In het geval *B* raken de beide kurven elkaar inwendig in r; verder wordt de kurve van F' door die van F omsloten. Bij P-verlaging trekken beide kurven zich samen en zou men zich twee gevallen kunnen denken. Trekt in de nabijheid van r kurve F zich sneller samen dan kurve F', dan ontstaan er twee snijpunten; trekt kurve F' zich echter sneller samen dan kurve F, dan komt kurve F' geheel binnen kurve F te liggen. Om aan te toonen dat alleen dit laatste het geval is, passen wij (5) op het raakpunt r der beide kurven toe. Stelt men Fr door l voor, dan geldt voor kurve F de formule (5). Stelt men $F'r$ door l' voor, dan geldt voor kurve F' eene formule (5), waarin l, α en β door l', α' en β' zijn vervangen. Daar de waarde van ΔV_1 in beide formules met groote benadering dezelfde is, zoo volgt de betrekking $dl : dl' = l' : l$. Dit beteekent: bij P-verandering verhouden de snelheden der beide kurven in de nabijheid van hun raakpunt r zich omgekeerd als de afstanden van r tot F en F'. In het thans beschouwde geval $(l > l')$ beweegt in de nabijheid van het punt r kurve F' zich dus sneller dan kurve F. Bij P-verhooging ontstaan dus twee snijpunten; bij P-verlaging verdwijnen deze snijpunten en wordt kurve F' geheel door kurve F omsloten. Het evenwicht $F + G$ treedt dus in stabielen toestand op; het evenwicht $F' + G$ kan alleen in metastabielen toestand optreden.

Verlaagt men den druk nog verder dan verdwijnt eerst kurve F' en daarna kurve F; het sublimatiepunt van de stof F' is dus metastabiel. In het geval A kunnen F en F' beide zonder ontleding sublimeeren; in het geval B sublimeert alleen F zonder ontleding, terwijl F' zich omzet in $F + G$.

Voor het geval C gelden analoge beschouwingen als voor het geval B.

Uit de vorige beschouwingen volgt o.a. het volgende.

Bij elke temperatuur T behoort een bepaalde congruente of incongruente sublimatiedruk van $F + F'$. Deze sublimatiedruk is hooger dan die van ieder der stoffen F en F' afzonderlijk, onverschillig of beide of slechts een van beide een stabielen sublimatiedruk hebben.

Zet men in een P,T-diagram de temperaturen en de daarbij behoorende sublimatiedrukken van F, F' en $F + F'$ uit, dan krijgt men drie kurven. In fig. 1 (VII) is aK de sublimatiekurve van F, $a'K'$ die van F' en $a''D$ die van $F + F'$. Volgens het vorige moet kurve $a''D$ natuurlijk hooger liggen dan de kurven aK en $a'K'$. Wij hebben vroeger gezien dat deze kurven in K, K' en D eindigen; blijft de vloeistofvorming uit, dan kan men ze verder vervolgen.

In het geval A zijn de kurven aK, $a'K'$ en $a''D$ in stabielen toestand te realiseeren; men brenge daartoe vast F, of F' of $F + F'$ in eene ruimte en zorge dat de vaste stoffen niet geheel in dampvorm gaan. In fig. 1 (VII) ligt $a'K'$ boven aK; het tegengestelde kan natuurlijk eveneens het geval zijn.

In het geval B zijn alleen de kurven aK en $a''D$ in stabielen toestand te realiseeren; men brenge daartoe F of $F + F'$ in eene luchtledige ruimte. Brengt men echter F' in eene ruimte, dan vormt zich niet vast F' + damp F', maar in stabieleren toestand $F + F' +$ damp. Men bepaalt dus niet de sublimatiekurve $a'K'$ van F', maar die van $F + F'$, dus kurve $a''D$. Men zou kurve $a'K'$ alleen kunnen bepalen, als de reactie $F' \rightarrow F + G$ uitbleef. Verder is het duidelijk dat kurve $a'K'$ hooger dan aK moet liggen.

Voor het geval C gelden analoge beschouwingen als in het voorafgaande geval B.

In het overgangsgeval D nemen wij aan dat r met F samenvalt. Terwijl de gevallen A, B en C bij eene reeks van temperaturen kunnen optreden, treedt D slechts bij eene bepaalde temperatuur op. Om dit in te zien denken wij ons de dampverzadigingskurven van F en F', die elkaar in een punt r op de lijn FF' raken. Verandert men de temperatuur, dan moet men, om de twee kurven weer tot raking te brengen, ook den druk veranderen; daarbij zal hun raak-

punt r echter ook eene andere plaats op de lijn FF' krijgen. Bij T-verandering verandert dus niet alleen de sublimatiedruk van $F + F'$, maar ook de samenstelling van den damp r. Daar het punt r dus bij T-verandering langs de lijn FF' verschuift, kan het bij eene bepaalde temperatuur met F' samenvallen. De dampverzadigingskurve van F' reduceert zich hierbij tot het punt F' en die van F gaat door dit punt F'. De bij deze temperatuur behoorende druk is dus de sublimatiedruk van F'. Wij vinden dus: r kan met F' samenvallen; het evenwicht $F + F' + G$ gaat dan over in $F + F' +$ damp F'. Dit kan alleen bij eene bepaalde temperatuur en bijbehoorenden druk; deze druk is de sublimatiedruk van F'.

In het P,T-diagram hebben de sublimatiekurven van $F + F'$ en F' dus een punt met elkaar gemeen; daar de eerste kurve in het algemeen steeds boven de tweede ligt, raken beide kurven elkaar dus in dit punt. Wij kunnen dit ook zóó uitdrukken: gaat in het concentratiediagram het gemeenschappelijke raakpunt van twee dampverzadigingskurven door F', dan raken in het P,T-diagram elkaar de sublimatiekurven van $F + F'$ en F'.

Dit raakpunt verdeelt beide kurven in twee stukken. Aan de eene zijde van dit punt grijpt op de kurve van $F + F'$ congruente sublimatie plaats en is de kurve van F' stabiel; aan de andere zijde van dit punt grijpt op de kurve van $F + F'$ incongruente sublimatie plaats en is de kurve van F' metastabiel.

2. F en F' bevatten samen slechts twee komponenten. De lijn FF' valt. dus met eene zijde van den driehoek samen. Dit is steeds het geval als beide stoffen komponenten zijn; het kan ook nog als beide of één van beide binaire verbindingen zijn. De vorige beschouwingen onder IV.1. gelden ook thans nog, echter met kleine wijzigingen, die wij in het kort zullen aangeven. Wij nemen (bij T constant) eerst een druk, waarbij beide dampverzadigingskurven elkaar snijden. Beide kurven hebben echter thans slechts één snijpunt, zoodat er slechts één evenwicht $F + F' + G$ optreedt. Neemt men, om de gedachten te bepalen, aan dat F en F' samen de komponenten B en C bevatten, dan beweegt dit snijpunt zich bij drukverlaging naar de zijde BC om bij een bepaalden druk P_r op de zijde BC te vallen. Daar r nu een binaire damp is, zoo is het evenwicht $F + F' + G_r$ binair; P_r is de sublimatiedruk van $F + F'$.

Ofschoon F, F' en r nu op eene rechte lijn liggen, raken de beide kurven elkaar thans toch niet in dit punt r; dit is, zooals wij boven zagen, wel het geval, als r binnen den driehoek ligt. Voor de ligging der punten F, F' en r ten opzichte van elkaar gelden de gevallen A, B en C van IV. 1.

Bij verdere drukverlaging trekken beide kurven zich samen; voor hunne ligging ten opzichte van elkaar geldt hetzelfde als in IV. 1. beschreven; ook de daar gegeven beschouwingen over de sublimatiekurven blijven hier eveneens geldig.

Dat, zooals boven gezegd, de beide kurven elkaar in het punt r op zijde BC niet raken, volgt dadelijk uit de richting der raaklijn, die door (7) bepaald is. Daar deze richting niet alleen van y_1 maar ook van β afhangt, en daar β voor F en F' verschillend is, zoo vallen beide raaklijnen niet samen.

V. Het evenwicht $F + F' + F'' + G$; G is een ternaire damp. Wij kunnen ook hier, naargelang de vaste stoffen samen al of niet de drie komponenten bevatten, twee gevallen onderscheiden.

1. F, F' en F'' liggen niet in eene rechte lijn.

Daar de drie komponenten in vier phasen optreden, is het evenwicht monovariant; bij elke T bestaat het dus slechts bij een bepaalden P en heeft ook de damp eene bepaalde samenstelling. Men kan dit ook op de volgende wijze inzien. Wij denken ons de dampverzadigingskurven van F, F' en F'' voor eene willekeurige T en P geteekend; het is duidelijk dat er hoogstens zes snijpunten kunnen optreden. Wij veranderen nu, terwijl de temperatuur constant blijft, den druk; er zal dan een bepaalde druk P_u komen, waarbij de drie kurven door een zelfde punt u gaan. Het evenwicht $F + F' + F'' + G$ treedt dus bij een bepaalden druk P_u op en de damp G heeft dan de samenstelling u. Daar elke kurve ieder der beide andere in twee punten snijdt, zoo is P_u hooger dan de sublimatiedruk der drie stoffenparen: $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$. Wij vinden dus: de sublimatiedruk van $F + F' + F''$ is grooter dan die van $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$ en dus ook grooter dan die van F, F' en F''.

Wij kunnen nu. wat de ligging van u ten opzichte der vaste stoffen betreft, drie gevallen onderscheiden:

A. Er treedt de reactie $F + F' + F'' \rightleftarrows G$ op. Brengt men dus de drie stoffen in eene ruimte, dan verdampt een deel van elk dezer stoffen om den damp G te vormen. Wij hebben dus eene congruente sublimatie van $F + F' + F''$.

B. Er treedt de reactie $F + F' \rightleftarrows F'' + G$ op. Brengt men F, F' en F'' in eene ruimte, dan zal dus, om G te vormen, alleen een deel van F en F' verdampen, terwijl zich tevens vast F'' afscheidt. Om het evenwicht $F + F' + F'' + G$ te krijgen behoeft men dus slechts eene voldoende hoeveelheid $F + F'$ in eene ruimte te brengen. Wij hebben dus eene incongruente sublimatie van $F + F' + F''$.

C. Er treedt de reactie $F \rightleftarrows F' + F'' + G$ op. Brengt men de drie vaste stoffen in eene ruimte, dan zal, om den damp G te vormen, alleen een deel van F verdampen, terwijl zich tevens vast $F'+F''$ afscheidt. Om het evenwicht $F + F' + F'' + G$ te krijgen behoeft men dus slechts eene voldoende hoeveelheid F in eene ruimte te brengen. Wij hebben dus weer eene incongruente sublimatie.

D. De damp G wordt voorgesteld door een punt, dat met twee der vaste stoffen op eene rechte lijn ligt. Wij komen hierop verder terug.

Verandert men de temperatuur, dan verandert ook de sublimatiedruk van $F + F' + F''$; in een P,T-diagram is dus eene sublimatiekurve van $F + F' + F''$ te teekenen. Hierin ligt de sublimatiekurve van $F + F' + F''$ hooger dan die van $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$, die van $F + F'$ hooger dan die van F en F', die van $F + F''$ hooger dan die van F en F'' en die van $F' + F''$ hooger dan die van F' en F''. Van deze zeven kurven kunnen verschillende metastabiele toestanden voorstellen. Voor elk dezer sublimatiekurven geldt:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Hierin is ΔW de warmte, die men moet toevoeren, ΔV de volumeverandering, als tusschen de in evenwicht zijnde phasen bij constante P en T eene reactie optreedt. Gaan de gaswetten door, dan kan (8) ook in anderen vorm worden geschreven.

Men kan de sublimatiekurve van $F + F' + F''$ ook in het concentratiediagram voorstellen. Bij T-verandering verandert n.l. niet alleen de sublimatiedruk, maar ook de samenstelling van den damp G (punt u). Het punt u doorloopt in het concentratiediagram dus eene kurve, de sublimatiekurve van $F + F' + F''$. Bij elk punt dezer kurve behoort eene bepaalde T en P.

Snijdt deze kurve een der zijden (of het verlengde) van den driephasen driehoek $FF'F''$, dan treedt het onder D vermelde overgangsgeval op. Wij nemen aan dat dit snijpunt u op de lijn FF' ligt. Bij dit punt u behoort dus een bepaalde temperatuur T_u en een bepaalde druk P_u. Denkt men zich de dampverzadigingskurven van F, F' en F'' geteekend, dan is het duidelijk dat die van F en F' elkaar in het punt u raken. De druk P_u is dus de bij de temperatuur T_u behoorende congruente of incongruente sublimatiedruk van $F + F'$. In het P,T-diagram zullen de sublimatiekurven van $F + F' + F''$ en $F + F'$ elkaar dus bij de temperatuur T_u raken. Wij vinden dus: snijdt in het concentratiediagram de sublimatie-

kurve van $F + F' + F''$ de lijn FF', dan raken elkaar in het P,T-diagram de sublimatiekurven van $F + F' + F''$ en $F + F'$.

Men kan zich ook het geval denken dat de sublimatiekurve van $F + F' + F''$ toevalligerwijze door het punt F gaat. Men ziet gemakkelijk dat in het P, T-diagram de sublimatiekurven van $F + F' + F''$, $F + F'$, $F + F''$ en F elkaar dan raken.

De sublimatiekurve van $F + F' + F''$ eindigt als er eene nieuwe phase X optreedt; X kan eene vaste stof of vloeistof zijn. Dit evenwicht $F + F' + F'' + X + G$ is invariant; het bestaat dus slechts bij eene bepaalde T en P. In het P, T-diagram wordt het dus door een punt voorgesteld, het quintupelpunt. Van dit quintupelpunt gaan vijf quadrupelkurven uit; de ligging dezer kurven en der driephasenvelden ten opzichte van elkaar is aan bepaalde regels gebonden en afhankelijk van de ligging der vijf phasen in het concentratiediagram. [1])

2. F, F' en F'' liggen in eene rechte lijn.

Wij onderscheiden, naargelang van de ligging dezer lijn $FF'F''$ twee gevallen.

A. De stoffen bevatten samen de 3 komponenten; de lijn $FF'F''$ ligt dus binnen den komponentendriehoek.

Om den met $F + F' + F''$ in evenwicht zijnden damp te vinden, kunnen wij op de volgende wijze handelen. Wij stellen de ζ's der vaste stoffen F, F' en F'' door F_1, F_1' en F_1'' voor. Daar F, F' en F'' in eene rechte lijn liggen, zoo liggen F_1, F_1' en F_1'' wel in een vertikaal plat vlak, maar in het algemeen niet in eene rechte lijn. Er kan dus niet het evenwicht $F + F' + F''$ optreden en van de evenwichten $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$ zijn er twee (één) stabiel en dus één (twee) metastabiel. Wij nemen nu eene willekeurige P en T; wij houden nu de T constant en veranderen den druk; bij een bepaalden druk vallen de punten F_1, F_1' en F_1'' dan in eene rechte lijn, zoodat het evenwicht $F + F' + F''$ optreedt.

Ligt deze lijn beneden het dampblad van het ζ-vlak, dan is het evenwicht $F + F' + F''$ stabiel; men kan dan door deze lijn twee raakvlakken aan het dampblad brengen, de projecties der beide raakpunten noemen wij u en v. Deze punten u en v liggen aan weerszijden der lijn $FF'F''$. Bij de aangenomen temperatuur bestaat dus een druk $P_u = P_v$, waarbij de evenwichten $F + F' + F''$, $F + F' + F'' + G_u$ en $F + F' + F'' + G_v$ optreden.

In het algemeen snijden de dampverzadigingskurven van F, F' en F'' elkaar in zes punten; uit het voorgaande blijkt dat zij elkaar

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom, III[1], 218—248.

bij den druk $P_u = P_v$ slechts in twee punten nl. u en v snijden. Uit de snijding dezer kurven volgt dat de druk $P_u = P_v$ grooter is dan de sublimatiedruk van $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$.

Wij hebben boven gezien dat bij elke temperatuur een druk $P_u = P_v$ bestaat, waarbij de punten F_1, F_1' en F_1'' in eene rechte lijn vallen. Ligt deze lijn beneden het dampblad van het ζ-vlak, dan bestaan de evenwichten: $F + F' + F''$, $F + F' + F'' + G_u$ en $F + F' + F'' + G_v$ in stabielen toestand. Ligt deze lijn boven — of snijdt zij het dampblad, dan is het evenwicht $F + F' + F''$ metastabiel en zijn de evenwichten $F + F' + F'' + G$ onmogelijk. Als overgangsgeval raakt deze lijn bij eene bepaalde temperatuur T_r en bijbehoorenden druk P_r het dampblad; de projectie r van dit raakpunt ligt op de lijn $FF'F''$. De dampverzadigingskurven van F, F' en F'' raken elkaar bij deze temperatuur en druk dus in het punt r. In dit overgangsgeval is de dampdruk P_r dus niet grooter, maar gelijk aan den sublimatiedruk van $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$.

Brengt men de drie stoffen bij een gegeven temperatuur in eene ruimte, dan vormt zich damp, wiens samenstelling door een punt der lijn $FF'F''$ voorgesteld wordt. Hieruit blijkt dat op deze wijze het evenwicht $F + F' + F'' + G_u$ (of G_v) niet ontstaan kan, tenzij toevalligerwijze de temperatuur T_r gekozen was. Wij zullen daarom den druk $P_u = P_v$ niet den sublimatiedruk, maar den evenwichtsdruk van $F + F' + F''$ noemen. Brengt men de drie vaste stoffen in eene ruimte bij elkaar, dan zal dus in het algemeen één dezer verdwijnen; er vormt zich dan een der evenwichten $F + F' + G$, $F + F'' + G$ of $F' + F'' + G$. De druk wordt dan ook niet de evenwichtsdruk $P_u = P_v$, maar een der lagere sublimatiedrukken.

Wij kunnen het evenwicht $F + F' + F'' + G$ zoowel in het P, T- als in het concentratiediagram uitzetten. Zet men de samenstellingen der dampen G_u en G_v in het concentratiediagram uit, dan doorloopen de punten u en v bij T-verandering eene kurve. Bij elk punt dezer kurve behoort eene bepaalde T en P. Bij de temperatuur T_r vallen de punten u en v in het punt r der lijn $FF'F''$ samen. Dit punt r verdeelt de kurve in twee takken; bij elk punt u van den eenen tak behoort nl. een punt v van den anderen tak en wel zoo, dat bij beide punten een zelfde T en P behooren. Hieruit volgt dat langs deze kurve in het punt r de T en P (dus T_r en P_r) maximum of minimum zijn.

Om dit nader te onderzoeken nemen wij de evenwichtsvoorwaarden voor $F + F' + F'' + G$; deze zijn:

$$Z_1 + (\alpha - x_1)\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} + (\beta - y_1)\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} - \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

en nog twee zulke vergelijkingen, waarin de grootheden, die op de vaste stof F betrekking hebben, door die van F' en F'' vervangen zijn. Met behulp van (9) kunnen wij deze ook schrijven:

$$(\alpha-\alpha')\frac{\partial Z_1}{\partial x_1}+(\beta-\beta')\frac{\partial Z_1}{\partial y_1}+\zeta'-\zeta=0 \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en

$$(\alpha-\alpha'')\frac{\partial Z_1}{\partial x_1}+(\beta-\beta'')\frac{\partial Z_1}{\partial y_1}+\zeta''-\zeta=0 \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

De voorwaarden (9), (10) en (11) gelden algemeen; liggen F, en F' en F'' op eene rechte lijn, dan heeft men nog:

$$(\beta-\beta'):(\alpha-\alpha')=(\beta-\beta''):(\alpha-\alpha'')=\mu \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Met behulp van (12) volgt uit (10) en (11):

$$(\alpha''-\alpha')\,\zeta+(\alpha-\alpha'')\,\zeta'+(\alpha'-\alpha)\,\zeta''=0. \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Deze vergelijking (13) is tevens de voorwaarde voor het optreden van het evenwicht $F+F'+F''$. Hieruit blijkt dus, zooals reeds boven gevonden, dat de evenwichten $F+F'+F''$ en $F+F'+F''+G$ bij dezelfde T en P optreden. Uit (13) volgt:

$$\frac{dH}{dT}=\frac{(\alpha''-\alpha')\eta+(\alpha-\alpha'')\eta'+(\alpha'-\alpha)\eta''}{(\alpha''-\alpha')v+(\alpha-\alpha'')v'+(\alpha'-\alpha)v''}=\frac{\Delta H}{\Delta V}=\frac{\Delta W}{T\Delta V} \quad . \quad (14)$$

welke zoowel voor het evenwicht $F+F'+F''$ als voor $F+F'+F''+G$ geldt. De beteekenis van ΔH, ΔW en ΔV is gemakkelijk in te zien. Kiest men de reactie zoo, dat ΔW positief is, dan kan $\Delta V \gtrless 0$ zijn. Het evenwicht $F+F'+F''+G$ is bepaald door (9), (10) en (14). Wij beschouwen het thans in het punt r: het snijpunt der evenwichtskurve met de lijn $FF'F''$. In dit punt geldt:

$$(\beta-\beta'):(\alpha-\alpha')=(\beta-y_1):(\alpha-x_1)=\mu \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Ontwikkelt men (9) in eene reeks, dan vindt men:

$$\left.\begin{array}{l}(r_1+\mu s_1)dx_1+(s_1+\mu t_1)dy_1+\left(\dfrac{V_1-v}{\alpha-x_1}+A\right)dP-\left(\dfrac{H_1-\eta}{\alpha-x_1}+B\right)dT+\\ \quad +\frac{1}{2}\left(-\dfrac{r_1}{\alpha-x_1}+C\right)dx_1^2+\left(-\dfrac{s_1}{\alpha-x_1}+D\right)dx_1dy_1+\\ \quad +\frac{1}{2}\left(-\dfrac{t_1}{\alpha-x_1}+E\right)dy_1^2+\dfrac{R}{\alpha-x_1}=0.\end{array}\right\} \quad (15)$$

Uit (10) volgt:

$$\left.\begin{array}{l}(r_1+\mu s_1)dx_1+(s_1+\mu t_1)dy_1+\left(\dfrac{v'-v}{\alpha-\alpha'}+A\right)dP-\left(\dfrac{\eta'-\eta}{\alpha-\alpha'}+B\right)dT+\\ \quad +\frac{1}{2}Cdx_1^2+Ddx_1dy_1+\frac{1}{2}Edy_1^2+\dfrac{R'}{\alpha-\alpha'}=0\end{array}\right\} \quad . \quad (16)$$

Men kan gemakkelijk uitrekenen wat in (15) en (16) door A, B,

C, D en E voorgesteld wordt. R en R' bevatten alleen termen, die oneindig klein zijn ten opzichte der reeds neergeschrevene. Trekt men (15) en (16) van elkaar af en stelt men ter afkorting:

$$\tfrac{1}{2}\, r_1 dx_1^2 + s_1 dx_1 dy_1 + \tfrac{1}{2}\, t_1 dy_1^2 = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

dan vindt men:

$$\left(\frac{V_1 - v}{a - x_1} - \frac{v' - v}{a - a'}\right) dP - \left(\frac{H_1 - \eta}{a - x_1} - \frac{\eta' - \eta}{a - a'}\right) dT - \frac{K}{a - x_1} = R'' \quad (18)$$

Hierin bevat R'' alleen termen, die ten opzichte van dP, dT, dx_1^2, $dx_1\, dy_1$ en dy_1^2 oneindig klein zijn. Wij laten nu tusschen de phasen F, F'' en G eene reactie plaats grijpen, waarbij de eenheid van hoeveelheid damp ontstaat. Zij ΔV_1 de volumevermeerdering, ΔH_1 de entropievermeerdering bij deze reactie. Stelt men als eerste benadering in (18) $R'' = 0$, dan volgt:

$$\Delta V_1 \,.\, dP - \Delta H_1 \,.\, dT = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad (19)$$

Met behulp van (14) volgt hieruit:

$$\left(\Delta V_1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H} \,.\, \Delta V\right) dP = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

ΔV_1 is duizenden malen grooter dan ΔV; de coëfficient van dP is dus in het algemeen positief; uit (17) blijkt dat K eveneens positief is. Wij vinden dus $dP > 0$ of: de druk is in r een minimum. Daar $dT = \dfrac{\Delta V}{\Delta H} \,.\, dP$ is, zoo is $dT \gtrless 0$; de temperatuur is in r dus maximum of minimum. Wij vinden dus: in het snijpunt (r) der evenwichtskurve $F + F' + F'' + G$ met de lijn $FF'F''$ is de druk steeds een minimum, maar de temperatuur maximum of minimum.

Wij beschouwen thans het P,T-diagram. Het evenwicht $F + F' + F''$ wordt voorgesteld door eene kurve; daar op deze kurve de omzetting van een der vaste stoffen in de twee andere, of omgekeerd, plaatsgrijpt, zoo noemen wij ze de omzettingskurve. Uit (14) volgt dat bij toenemende T de druk zoowel kan rijzen als dalen. De evenwichtskurve $F + F' + F'' + G$ valt met de omzettingskurve samen; zij bedekt ze echter slechts ten deele. Daar de druk in haar eindpunt r een minimum is, zoo gaat zij van r uit naar hoogere drukken. Door dit punt r gaan eveneens nog de sublimatiekurven van $F + F'$, $F + F''$ en $F' + F''$. Uit (8) blijkt dat deze drie kurven elkaar in r niet raken, maar snijden. Volgens onze vroegere beschouwingen liggen deze kurven, behalve in het punt r, steeds beneden de evenwichtskurve $F + F' + F'' + G$. Uit de afleiding blijkt verder dat aan de eene zijde van het punt r twee, aan de andere zijde éène dezer kurven stabiele toestanden voorstelt.

Wij vinden dus: in het punt r komen vijf kurven samen, waarvan de omzettingskurve $(F+F'+F'')$ en de evenwichtskurve $(F+F'+F''+G)$ samenvallen. Deze laatste kurve eindigt in r; de 4 andere gaan door dit punt heen; het punt r verdeelt deze kurven in twee stukken, waarvan het eene stabiele en het andere metastabiele toestanden voorstelt.

Men vindt deze uitkomsten ook op de volgende wijze. Wij kunnen het evenwicht $F+F'+F''+G$, als G door een punt van $FF'F''$ voorgesteld wordt, als binair opvatten; het is dus invariant en kan in het P, T-diagram door een punt r worden voorgesteld. Er moeten door r dus vier tripelkurven gaan, n.l. de omzettingskurve $(F+F'+F'')$ en de sublimatiekurven van $F+F'$, $F+F''$ en $F'+F''$. Beschouwt men alleen stabiele toestanden, dan kan men zeggen dat deze kurven alle van r uitgaan of in r eindigen. De ligging dezer vier kurven ten opzichte van elkaar is aan een bepaalden regel gebonden.[1] Wij kunnen de richting dezer kurven bepalen met behulp van de isovolumetrische en isentropische reactie, die tusschen deze 4 phasen kunnen optreden.[2] Zij de isentropische reactie:



$$nF + n'F' + n''F'' \rightleftarrows G \qquad (21)$$

waarin een of twee der coëfficienten n, n' en n'' negatief kunnen zijn; in de gewone schrijfwijze moet men de daarop betrekking hebbende phasen in het rechter lid der vergelijking schrijven. Daar het volume van den damp G in vergelijking met dat der vaste stoffen zeer groot is, zal de reactie van rechts naar links onder volumeafname plaats vinden. De evenwichten, die bij deze reactie (van rechts naar links) gevormd worden, bestaan dus bij hoogere drukken. Daar men, om het evenwicht $F+F'+F''$ te krijgen, de reactie steeds van rechts naar links moet laten verloopen, zal de omzettingskurve $(F+F'+F'')$ van r uit dus steeds naar hoogere drukken gaan. Dit is met onze vroegere beschouwingen in overeenstemming.

Men kan de isovolumetrische reactie eveneens door (21) voorstellen; de coëfficienten zullen dan echter eene andere waarde hebben. Daar bij de reactie van rechts naar links zoowel warmte afgegeven als geabsorbeerd kan worden, zoo kan het evenwicht $F+F'+F''$ van r uit dus zoowel naar hoogere als naar lagere temperaturen gaan.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. (*Wordt vervolgd*).

---

[1] F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. f. Phys. Chem. **82** 59 (1913).
F. E. C. SCHEFFER, Deze verslagen **21** 446 (1912).

[2] F. A. H. SCHREINEMAKERS, Die heterogenen Gleichg. von BAKHUIS ROOZEBOOM, III[1], 219—220.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH doet eene mededeeling: *„Over de inwerking van methylaethylketon op* 2. 3. 4. 6. *tetranitrophenylmethylnitramine"*.

Dit nitramine reageert, zooals vroeger [1]) door mij werd aangetoond, gemakkelijk met alkoholen en aminen. Ook water werkt er op in onder vorming van salpeterigzuur en van 2. 4. 6. trinitro-methylnitraminophenol. Terwijl bij gewone temperatuur deze inwerking zeer langzaam plaats heeft, verloopt zij bij kookhitte vrij snel.

Ten einde het verloop der reactie nader te leeren kennen zijn enkele jaren geleden in gemeenschap met Dr. SINNIGE eenige oriënteerende onderzoekingen gedaan, welke o.m. tot resultaat gaven, dat het nitramine, in aceton opgelost, zeer snel met water reageert, zelfs bij de gewone temperatuur, zoodat de bereiding van het phenol langs dezen weg zeer eenvoudig is.

Het scheen nu niet zonder belang iets meer te weten omtrent de rol, die het aceton daarbij speelt en daarom heb ik deze reactie nader bestudeerd. Het bleek echter, dat aan het afscheiden en karakteriseeren van de producten die er, behalve blauwzuur, dat rijkelijk optreedt, bij ontstaan, groote moeielijkheden verbonden zijn, zoodat het mij gewenscht voorkwam te onderzoeken of niet met een ander keton gemakkelijker resultaten te verkrijgen zijn, welke dan wellicht zullen kunnen dienen om de reactie met aceton eveneens tot klaarheid te brengen.

Het bleek nu dat methylaethylketon zich daartoe zeer goed leent.

Lost men bij gewone temperatuur het nitramine in zooveel vochtig keton op, dat men een geconcentreerde oplossing heeft, dan ziet men de aanvankelijk lichtgele kleur der vloeistof vrij spoedig donkerder worden en weldra kristalliseert er een geel product uit, dat het 2.4.6 trinitro-methylnitroaminophenol bleek te zijn. Ik gebruikte bij mijne proeven meestal 11 gram nitramine, dat ik in 16 cM^3. keton, waarbij 0,8 cM^3. water gevoegd was, oploste. Aanvankelijk nam ik meer nitramine (33 gr. = $^1/_{10}$ gr. mol.), maar had dan bij de verdere bewerkingen op het laatst soms wel last van explosies.

Giet men de ketonoplossing van de kristallen af en onderwerpt ze aan eene distillatie (in 't waterbad) dan distilleert er een intensief geel gekleurde vloeistof met eigenaardigen reuk over. Zij bevat blauwzuur, dat aangetoond werd door de Berlijnsch-blauw-reactie. De gele kleur alsmede de reuk wezen op aanwezigheid van diacetyl. Voegt men bij de vloeistof eene oplossing van zilvernitraat om het

[1]) Rec. 8, 275 (1889).

blauwzuur neer te slaan en vervolgens bij het filtraat een *overmaat* van ammoniak dan ontstaat een wit volumineus neerslag, dat volgens FITTIG, DAIMLER en KELLER [1]) karakteristiek is voor diacetyl. Het aantoonen van 't diacetyl met behulp van hydroxylamine gaf in de overmaat van methyl-aethyl-keton eenige moeielijkheid.

Toch gelukte het, door een ruime hoeveelheid hydroxylamine te gebruiken, kristallen van dimethylglyoxin te verkrijgen, die met een nikkelzout en ammoniak de karakteristieke roode nikkelverbinding gaven.

Om verdere eventueel gevormde vluchtige producten op te sporen, werd de kolf, die in het waterbad op 100° verhit was geweest, geëvacueerd en in een oliebad dat op 120° werd verwarmd, geplaatst. Er begon een stof over te distilleeren, die zich in de afvoerbuis kristallijn afzette, toen de kolf met een luiden knal explodeerde.

Bij volgende proeven werd daarom volstaan met verhitting in vacuo op 100° in een waterbad en ook zoo gelukte het eene kleine hoeveelheid van kristallen te krijgen die na persing tusschen papier bij 76° smolten en met α-isonitroso-methylaethylketon geen smeltpuntsverlaging gaven. Bovendien distilleerde er een weinig van een vloeibaar zuur over, dat na neutralisatie met natriumcarbonaat-oplossing met zilvernitraat een wit neerslag gaf, dat zich bij verhitting met water zwart kleurde.

Verwarmt men het nitramine met vochtig methylaethylketon dan treedt er een tamelijk heftige werking op, maar de reactie verloopt overigens als boven beschreven. Neemt men keton, dat op chloorcalcium gedroogd is, dan verkrijgt men eveneens een geel, diacetyl bevattend distillaat.

Neemt men echter nitramine, dat eenige dagen in een exsiccator met zwavelzuur heeft gestaan, en keton, dat met phosphorzuuranhydride is gedroogd, dan heeft er bij gewone temperatuur na twee dagen nog geen inwerking plaats. Bij verhitting in het waterbad gaat het keton geheel kleurloos over. Onderbreekt men de distillatie dan kristalliseert in de kolf het nitramine onveranderd uit. Door lang voortgezette verhitting in het waterbad treedt er in het distillaat eerst blauwzuur in sporen op en op den langen duur ook een zwakke geelkleuring, hetgeen niet behoeft te bevreemden, omdat het nitramine zelve bij verhitting op 100° na eenigen tijd sporen van nitreuze dampen geeft. Zooveel is echter wel zeker, dat bij de proef met vochtig keton het ontstaan van de gevonden reactieproducten grootendeels toegeschreven zal moeten worden aan de inwerking van het

1) Ann. 249, 205 (1888).

door het water gevormde salpeterigzuur op het keton, waarbij het sterk zure phenol eveneens zijn invloed zal hebben doen gelden.

Dat de reactie in de ketonoplossing zoo snel verloopt, zelfs bij de gewone temperatuur kan een gevolg zijn van de groote concentratie, maar de mogelijkheid bestaat ook, dat de aanwezigheid van het aceton de reactie versnelt. Proeven, om hieromtrent zekerheid te verkrijgen, alsmede om den invloed van het water op het nitramine in andere indifferente oplosmiddelen na te gaan, zijn in gang. In met water verzadigden aether heeft eveneens vrij snel omzetting van het nitramine in phenol plaats.

Utrecht, Org. Chem. Lab. d. Univ.

Sterrekunde. — De Heer DE SITTER doet eene mededeeling: „*Over den gemiddelden straal der aarde, de versnelling der zwaartekracht en de parallax van de maan.*"

1. NEWCOMB heeft er meer dan eens op gewezen[1]) dat de gemiddelde aardstraal geschikter is als standaard van lengte dan de straal van den aequator, die in de astronomische praktijk gewoonlijk gebruikt wordt. Immers de gemiddelde straal, die — als de tweede orde der afplatting verwaarloosd wordt — samenvalt met den gemiddelden kromtestraal, wordt meer onmiddellijk gegeven door de geodetische metingen, die voor het grootste gedeelte op middelbare breedtes worden uitgevoerd.

De verschillende definities van den gemiddelden aardstraal[2]) zijn identiek tot en met de eerste orde van de afplatting ε. Ik kies den straal op de geographische breedte waarvan de sinus $\sqrt{1/3}$ is. Deze wordt gegeven door de formule

$$r_1 = b\,[1 - \tfrac{1}{3}\varepsilon + \tfrac{5}{9}\varepsilon^2 + \ldots..] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

HELMERT heeft kort geleden[3]) de volgende bepalingen van b verzameld, waaruit ik de waarden van r_1 afleid met behulp van de bijbehoorende waarde van ε.

1. Uit vier Europeesche graadbogen, alle berekend met BESSEL's $\varepsilon^{-1} = 299.15$.

$$b = 6378150 \qquad\qquad r_1 = 6371077$$

---

[1]) Researches on the motion of the moon, tweede verhandeling, blz. 41 Tables of the sun, blz. 12, noot.

[2]) HELMERT, Höhere Geodäsie, I, blz. 64—68.

[3]) Geoid und Erdellipsoid. Zeitschr. der Ges. für Erdkunde, 1913, blz. 17.

2. Uit graadbogen in Indië en Z. Afrika, berekend met $\varepsilon^{-1} = 298.3$.

$$b = 6378332 \qquad r_1 = 6371237$$

3. Uit de geodetische metingen in de Vereenigde Staten verricht, berekend met $\varepsilon^{-1} = 296.96$.

$$b = 6378388 \qquad r_1 = 6371268$$

Men ziet dat inderdaad de onderlinge overeenstemming der verschillende waarden van r_1 beter is dan van b.

Vereenigt men deze waarden van r_1 tot een gemiddelde met de gewichten, die HELMERT voor b aanneemt, dan vindt men

$$r_1 = \mathbf{6371237 \pm 49} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

De middelbare fout is afgeleid uit de residus. Voor de midd. fout van de gemiddelde b op dezelfde wijze afgeleid zou men vinden $\pm$ 66.

2. Een dergelijke beschouwing geldt voor de versnelling van de zwaartekracht. HELMERT[1]) vindt:

$$g = 9.78030 \{1 + 0.005302 \sin^2 \varphi - 0.000007 \sin^2 2\varphi\}.$$

Voor $\sin^2 \varphi_1 = {}^1/_3$ geeft dit

$$g_1 = 9.79752. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

HAYFORD en BOWIE[2]) vinden

$$g = 9.78038 \{1 + 0.005304 \sin^2 \varphi - 0.000007 \sin^2 2\varphi\},$$

waaruit volgt

$$g_1 = 9.79762.$$

HELMERT's waarde berust op de fundamenteele bepaling te Potsdam verricht door KÜHNEN en FURTWÄNGLER, terwijl in de Vereenigde Staten alleen differentieele metingen uitgevoerd zijn. Ik adopteer dus de waarde (3).

Men vindt dan verder de aantrekking der aarde met de formule

---

[1]) Encyclopädie der Math. Wiss.; Band VI. 1 B, Heft 2, blz. 95. De tweede formule, die HELMERT daar opgeeft, n.l.

$$g = 9.78028 \{1 + 0.005300 \sin^2 \varphi - 0.000002 \sin^2 2\varphi\}$$

kan niet toegelaten worden, daar de coëfficient van $sin^2 2\varphi$ noodzakelijk tusschen de grenzen —0 0000055 en —0.0000088 moet liggen. De theoretische uitdrukking voor deze coëfficient is nl. $+\frac{11}{4}\varepsilon^2 - \frac{5}{2}\varepsilon\rho - \frac{105}{32}B_4$, waarin B_4 positief is en kleiner dan zijne waarde voor een homogene aarde, n.l. $\frac{4}{7}J$. Neemt men nu $\varepsilon = 0.00338$, $\rho = 0.00345$, $J = 0.00165$, dan vindt men de reeds medegedeelde grenzen. De coëfficient in de formule van den text behoort bij DARWIN's waarde van B_4: 0.0000029.

[2]) Effect of Topography and Isostatic compensation upon the intensity of gravity (second paper) U. S. Coast and Geod. Survey, special publ. No. 12, blz. 25.

$$g'_1 = \frac{fM}{r_1^2} = g_1 \{1 + \tfrac{2}{3}\varrho_1 + \tfrac{10}{3}\varepsilon^2 - \tfrac{122}{63}\varepsilon\varrho_1 - \tfrac{145}{36}B_4\}, \quad (4)$$

waarin

$$\varrho_1 = \frac{\omega^2 r_1^3}{fM} = \frac{\omega^2 r_1}{g'_1} = 0.0034496 \,[1]),$$

$$\varepsilon = 0.00338, \qquad B_4 = 0.0000029.$$

Dit geeft

$$g'_1 = \mathbf{9.82011} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

3. De constante der maansparallax is $\pi' = \dfrac{sin\, \pi}{sin\, 1''}$. Volgens de theorie van Brown heeft men

$$\pi' = [0.0003940] \frac{b}{a},$$

(het getal binnen de vierkante haken is een logarithme), en volgens de derde wet van Kepler

$$a^3 n^2 = fM (1 + \mu) \,[2]).$$

Hieruit volgt

$$\pi'^3 = \frac{[0.0011820]}{sin\, 1''} \cdot \frac{n^2}{1+\mu} \cdot \frac{b^3}{r_1^3} \cdot \frac{r_1}{g_1'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Neemt men nu de waarde (1) van b, d. i.

$$\frac{b}{r_1} = (1 + \tfrac{1}{3}\varepsilon)(1 - \tfrac{4}{9}\varepsilon^2),$$

en de waarden (2) en (5) voor r_1 en g_1', terwijl

$$\mu^{-1} = 81.50 \pm 0.07$$

wordt aangenomen, dan vindt men

$$\pi' = 3418''.691 (1 + \tfrac{1}{3}\varepsilon) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De onzekerheid van dit getal kan als volgt geschat worden:

door r_1	. . .	$\pm$ 0''.008
,, g_1	. . .	$\pm$ 0 .012
,, μ	. . .	$\pm$ 0 .010.

In de volgende mededeeling zal gevonden worden

$$\varepsilon^{-1} = 296.0 \pm 0.2.$$

---

[1]) De gewoonlijk gebruikte grootheid is

$$\varrho_0 = \frac{\omega^2 b}{g_0} = \varrho_1 + \tfrac{3}{2}\varrho_1^2 = 0.0034676.$$

[2]) Streng genomen is deze M niet dezelfde als in formule (4), daar deze laatste de atmospheer niet bevat. De massa van de atmospheer is 0.000000865 M. Houdt men hiermede rekening dan wordt π' 0''.001 veranderd.

Voert men deze waarde in, dan wordt

$$\pi' = 3422''.540 \pm 0''.018 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

De middelbare fout houdt rekening met de onzekerheid van r_1, g_1 en μ, zooals die boven zijn aangehaald, en bevat tevens:

door ε . . . $\pm$ 0''.0025.

De jongste bepaling van de maansparallax door de sterrenwachten te Greenwich en aan de Kaap [1]) geeft aanleiding tot de volgende vergelijking — als men aanneemt dat de afgeleide correcties moeten aangebracht worden aan HANSEN's parallax 3422''.07:

ε^{-1}	*Kaap–Greenwich*	*Formule* (7)
293	3422''.60	3422''.58
294	.54	.56⁵
295	.48	.55
296	.42	.54
297	.36	.52⁵.

Hieruit zou men afleiden

$$\varepsilon^{-1} = 293.45, \qquad \pi' = 3422''.57.$$

Voor $\varepsilon^{-1} = 296.0$ wordt de geobserveerde waarde 3422''.42, dus 0''.12 kleiner dan (8). Het schijnt volstrekt niet uitgesloten dat dit verschil toe te schrijven is aan waarnemingsfouten, speciaal aan constante instellingsfouten op den krater Mösting A door de waarnemers aan de Kaap en te Greenwich.

De vergelijking (6) is in den loop der tijden gebruikt ter bepaling van μ, van r_1 en van ε. Als de bepaling van ε, die in de volgende mededeeling wordt gegeven, aangenomen wordt, zou op dit oogenblik de vergelijking (6) het best kunnen dienen ter bepaling van g_1, de versnelling van de zwaartekracht. Het is echter twijfelachtig of de nauwkeurigheid, die noodig zou zijn om een werkelijke verbetering aan te brengen aan onze tegenwoordige kennis van die grootheid, te bereiken zou zijn, zelfs met eene serie waarnemingen als die aanbevolen wordt door E. W. BROWN in zijne rede voor de British Association in Australië gehouden. Zeker zou de parallax tot op een onderdeel van 0''.01 moeten bepaald worden om werkelijke waarde te hebben. Zal dit mogelijk zijn, dan moeten de selenocentrische coordinaten, speciaal de voerstraal, van Mösting A, of welk ander punt van het maansoppervlak gebruikt wordt, met groote nauwkeurigheid bekend zijn. De beste bepalingen van den voerstraal van Mösting A zijn:

[1]) Monthly Notices, Vol. LXXI, blz. 526.

HAYN [1])	$+ 2''.2 \pm 0''.6$	invloed op π'	$0''.037$
STRATTON [2])	$+ 3\ .0 \pm 0\ .7$	„ „ „	$0\ .049$.

Het verschil dezer twee bepalingen geeft dus in π' reeds een verschil gelijk aan de onzekerheid tengevolge van g_1.

Wij komen dus tot het besluit, dat de waarde (8) van de maansparallax nauwkeuriger is dan eenig thans bereikbaar resultaat van directe waarnemingen.

Geodesie — De Heer DE SITTER doet eene mededeeling: „*Over isostasie, de traagheidsmomenten en de afplatting van de aarde*".

1. De hypothese der isostasie is eigenlijk een samenstel van twee hypothesen.

A. Tot aan een zekeren afstand van het middelpunt is de aarde samengesteld in overeenstemming met de theorie van CLAIRAUT; d. i. de niveauvlakken zijn tevens vlakken van constante dichtheid, en de dichtheid neemt nooit toe met den voerstraal [3]) [zij kan overigens geheel willekeurig varieeren, zelfs sprongsgewijs]. Het laatste niveauvlak, dat aan deze voorwaarden voldoet heet *isostatisch oppervlak*, en zal met S_0 aangeduid worden.

B. In de schil buiten S_0 is de verdeeling der massa zoodanig, dat boven voldoend groote oppervlakte-elementen van S_0 dezelfde massa aanwezig is als er zou zijn bij een zekere normale verdeeling. Hoe deze normale verdeeling verondersteld wordt te zijn, wordt gewoonlijk niet duidelijk aangegeven. In elk geval zou bij de normale verdeeling de geheele massa van de schil de ruimte opvullen tusschen S_0 en een zeker *normaal oppervlak* S.

Het werkelijke oppervlak van de aarde is noch een vlak van gelijke dichtheid, noch een niveauvlak. De oppervlakten der verschillende oceanen [in rust natuurlijk] mogen verondersteld worden deel uit te maken van één niveauvlak. Dit is de *geoide*. De vorm van

---

[1]) Selenographische Koordinaten. III. (1907). Abh. der K. Sächs. Ges. der Wiss. Band XXX. blz. 74.

[2]) Memoirs of the R. A. S. Vol. LIX, Part IV, blz. 276.

[3]) Eigenlijk is het niet noodig dat overal $\frac{d\Delta}{db} \leqq 0$ is; het is voldoende als

$$\int_0^b \beta^3 \frac{d\Delta}{d\beta}\, d\beta \leqq 0, \quad \text{en} \quad \int_0^b \beta^5\, \varepsilon\, \frac{d\Delta}{d\beta}\, d\beta \leqq 0 \quad \text{voor alle waarden } b.$$

de geoide wordt bepaald uit geodetische metingen op het vaste land of uit bepalingen van de intensiteit der zwaartekracht, uitgevoerd op het vaste land of op zee. Men heeft gevonden dat de geoïde slechts zeer weinig verschilt van een omwentelingsellipsoïde. Deze ellipsoïde, de hulp-ellipsoïde, kan verondersteld worden samen te vallen met het normaal oppervlak S, of liever: de verschillende hulpellipsoïden die door elk afzonderlijk onderzoek worden bepaald, worden beschouwd als benaderingen tot het normaal oppervlak. Dit laatste is dus de ellipsoïde die zich het best aansluit bij alle hulp-ellipsoïden.

2. Van het standpunt van de theorie der isostasie moet men uitgaan van het isostatisch oppervlak als gegeven, hoewel in de praktijk de vorm hiervan natuurlijk onbekend is, en afgeleid moet worden uit dien van S. De betrekking tusschen S_0 en S nu wordt door de verschillende schrijvers niet zeer nauwkeurig aangegeven.

Het meest voor de hand liggend is natuurlijk voor S een equipotentiaalvlak te nemen dat tevens een vlak van constante dichtheid zou zijn. Het normaal oppervlak dat aan deze voorwaarden voldoet, die de voorwaarden zijn van de theorie van Clairaut, noem ik het „*ideale*" *oppervlak* van de aarde. Het worde aangeduid met S_1.

Helmert heeft, toen hij oorspronkelijk de methode der condensatie invoerde, met de bedoeling om zekere moeilijkheden ten opzichte van de convergentie der reeksen uit den weg te gaan, den voerstraal van het condensatie-oppervlak evenredig gesteld aan dien van het normale: $r_0 = r\,(1—\alpha)$. Bij reducties volgens de methode der isostasie is het condensatie-oppervlak het isostatische oppervlak S_0. Het normale oppervlak zou dan gedefinieerd worden door de vergelijking $r = r_0\,(1—\alpha)^{-1}$. Dit oppervlak moge het *evenredige oppervlak* heeten, en worden aangeduid met S_2.

Sommige schrijvers nemen ook de diepte van het isostatisch oppervlak onder het normaal oppervlak constant: $r = r_0 + Z$. Het zoo gedefinieerde oppervlak heete het *evenwijdige oppervlak*, en zal met S_3 worden aangeduid.

Laat nu zijn

b = de aequatoriale voerstraal }
ε = de afplatting } van een oppervlak,

en verder

$$\eta = \frac{b}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{db},$$

dan is benaderd

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \frac{\eta\varepsilon}{b}(b_1 - b_0).$$

Voor de aarde is $\eta_1 = 0.561$. Neemt men $\frac{b_1 - b_0}{b} = 0.0179$, en $\varepsilon = 0.00338$, dan vindt men

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = + 0.000034$$

Het verschil der noemers wordt dus:

$$\varepsilon_1^{-1} - \varepsilon_0^{-1} = - 3.0 \text{ [1]}.$$

---

[1]) Een betere benadering verkrijgt men door ook de verandering van η in rekening te brengen. Zij

Δ de dichtheid op } een niveauvlak,
D de gemiddelde dichtheid binnen }

en

$$\zeta = -\frac{b}{D}\frac{dD}{db},$$

dan is volgens de theorie van Clairaut, met verwaarloozing van de tweede macht van ε

$$\zeta = 3\left(1 - \frac{\Delta}{D}\right)$$

$$b\frac{d\eta}{db} = 2\zeta(1+\eta) - 5\eta - \eta^2.$$

Als de schil samengesteld was volgens de theorie van Clairaut, zou de bovenste laag er van bestaan uit een oceaan van een gemiddelde diepte van ongeveer 2.4 K.M. De bodem van deze oceaan zou een niveauvlak zijn, dat S_b moge heeten. Voor S_1 nu hebben wij

$$\Delta_1 = 1.03 \qquad D_1 = 5.52$$

waaruit

$$\zeta_1 = 2.44.$$

Men vindt dan, uit $\eta_1 = 0.561$.

$$b_1\left(\frac{d\eta}{db}\right)_1 = 4.50.$$

Daar verder $b_1 - b_b = 0.00038\, b_1$, vindt men

$$\eta_b = \eta_1 - (b_1 - b_b)\left(\frac{d\eta}{db}\right)_1 = 0.559.$$

Voor het oppervlak S_b heeft men dan

$$\Delta_b = 2.73 \qquad \zeta_b = 1.52 \qquad b_b\left(\frac{d\eta}{db}\right)_b = 1.63.$$

Verder is $b_b - b_0 = 0.0177\,\overline{b}$, waar $\overline{b} = \frac{1}{2}(b_1 + b_0)$ gesteld is. Men heeft dus

$$\eta_0 = \eta_b - 0.0177 \times 1.63 = 0.530.$$

Stelt men nu

Voor het evenredige oppervlak heeft men natuurlijk

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0.$$

Het evenwijdige oppervlak is geen ellipsoïde; het valt echter tot op grootheden van de tweede orde samen met een ellipsoïde, waarvan de afplatting is (als $Z = kb$ gesteld wordt):

$$\varepsilon_3 = \frac{\varepsilon_0}{1 + \frac{1}{3}\varepsilon_0 + k} = 0.979\ \varepsilon_0.$$

Derhalve

$$\varepsilon_3 - \varepsilon_0 = -0.000070$$

$$\varepsilon_3^{-1} - \varepsilon_0^{-1} = +6.1.$$

De diepte van het isostatisch oppervlak beneden het normale is in de drie gevallen:

$$r_1 - r_0 = kb\,[1 + \varepsilon\,(1 + \eta)\,(\tfrac{1}{3} - \sin^2 \varphi)],$$

$$r_2 - r_0 = kb\,[1 + \varepsilon\,(\tfrac{1}{3} - \sin^2 \varphi)],$$

$$r_3 - r_0 = kb.$$

In kilometers uitgedrukt wordt dit

$$r_1 - r_0 = 114 + 0.59\,(\tfrac{1}{3} - \sin^2 \varphi),$$

$$r_2 - r_0 = 114 + 0.38\,(\tfrac{1}{3} - \sin^2 \varphi)$$

$$r_3 - r_0 = 114.$$

Het verschil tusschen de drie definities van het isostatisch oppervlak is dus zeer aanzienlijk, vooral wat betreft de afplatting vergeleken met die van het normaaloppervlak. Indien werkelijk de oppervlakten der verschillende oceanen deel uitmaken van één niveauvlak (de geoïde) en tevens de geoïde niet meer dan enkele tientallen [1]) van meters afwijkt van een omwentelings-ellipsoïde, de „aardellipsoïde", dan moet men deze wel als normaal-oppervlak nemen. Het normaal oppervlak is dan bijna een niveauvlak. De afwijkingen van de geoïde van de ellipsoïde, en dus ook die van het normaaloppervlak van het niveauvlak, worden veroorzaakt door de onregelmatigheden in de schil. Zij zouden veel grooter zijn — van de orde van 1000 meters [2]) — indien er geen isostatische compensatie was. Stelt

$$\bar{\eta} = \tfrac{1}{2}(\eta_1 + \eta_0) = 0.546, \qquad \bar{\varepsilon} = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_0), \qquad b_1 - b_0 = 0.0181\,\bar{b},$$

dan vindt men

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 0.0181\,\bar{\eta}\,.\,\bar{\varepsilon} = 0.0099\,\bar{\varepsilon}.$$

Nemen wij $\bar{\varepsilon} = 0.00336$, dan komt er

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 0.000033.$$

$$\varepsilon_1^{-1} - \varepsilon_0^{-1} = -2.9.$$

1) HELMERT, Geoid und Erdellipsoid, Zeitschr. der Ges. für Erdkunde, 1913, blz. 17—34.

2) HELMERT, Höhere Geodäsie, II, blz. 356.

men zich op dit standpunt, dan is noodzakelijkerwijs het normaal-oppervlak zeer benaderd identiek met het „ideale" oppervlak S_1. Dit zal verderop worden ondersteld, en de oppervlakken S_2 en S_3 zullen niet verder gebruikt worden. Zij werden hier alleen berekend om te wijzen op de wenschelijkheid van nauwgezetheid in de definitie van de betrekking tusschen het isostatisch oppervlak en het normale oppervlak, of als men wil de geoïde.

3. Laat $A < B < C$ de traagheidsmomenten van een lichaam zijn om de assen x, y, z. Als het lichaam roteert om de z-as met de snelheid ω, dan is het begrenzend niveauvlak benaderd[1]) een ellipsoïde met de assen

$$b, \quad b(1-\nu), \quad b(1-\tfrac{1}{2}\nu)(1-\varepsilon).$$

Veronderstelt men dat $C-A$ en $C-B$ van de eerste, $B-A$ van de tweede orde zijn, en stelt men

$$J = \tfrac{3}{2}\,\frac{2\,C-A-B}{2\,Mb^2}, \qquad K = \tfrac{3}{2}\,\frac{B-A}{Mb^2},$$

dan worden ε en ν tot op tweede ordes nauwkeurig bepaald door

$$\varepsilon = J + \tfrac{1}{2}\varrho_1 + \varepsilon^2 - \tfrac{1}{2}\varepsilon\varrho_1 - \tfrac{3}{8}B_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\nu = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De straal van den aequator in de lengte λ is $b\,[1-\nu\, sin^2(\lambda-\lambda_0)]$, als λ_0 de lengte van de x-as is. De afplatting van den meridiaan in de lengte λ is dus $\varepsilon_\lambda = \varepsilon - \frac{1}{2}\nu\, cos\, 2(\lambda-\lambda_0)$. De grootheid ε is derhalve de gemiddelde afplatting der meridianen.

De waarde van ϱ_1 in de vergelijking (1), n.l.

$$\varrho_1 = \frac{\omega^2 r_1}{g'_1} = 0.0034496,$$

kan als nauwkeurig bekend beschouwd worden. Men heeft verder

$$B_4 = 0.0000029.$$

De vergelijking (1) wordt dus

$$\varepsilon = J + 0.0017287 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1')$$

De onzekerheid van de additieve constante is niet meer dan enkele eenheden der laatste decimaal.

Beschouwen wij verder de verhouding

$$H = \frac{2\,C-A-B}{2\,C}.$$

---

[1]) De afwijking van de ellipsoïde is $-\varkappa\, b\, sin^2 2\varphi$, waar

$$\varkappa = \tfrac{5}{8}\varepsilon\varrho - \tfrac{7}{8}\varepsilon^2 + \tfrac{35}{32}B_4 = 0.0000051,$$

dus $b\,\varkappa = 3.26$ meter. Darwin, Scientific Papers, Vol. III, blz. 102.

Voor het ideale oppervlak is $A_1 = B_1$, dus

$$J_1 = \tfrac{3}{2}\frac{C_1 - A_1}{Mb_1^2}, \qquad H_1 = \frac{C_1 - A_1}{C_1},$$

de ware traagheidsmomenten A en B kunnen echter van elkaar verschillen.

De verhouding H kan met groote nauwkeurigheid bepaald worden uit de precessieconstante. De beste moderne bepalingen van deze constante zijn (voor 1850):

NEWCOMB (met de correcties van HOUGH en HALM) [1])	$p_1 = 50''.2486$
BOSS [2])	50 .2511
DYSON en THACKERAY [3])	50 .2503

Men kan dus aannemen

$$p_1 = 50''.2500 \pm 0''.0010.$$

Hieruit volgt voor de constante der lunisolaire precessie

$$p = 50''.3731.$$

Neemt men voor de massa van de maan

$$\mu^{-1} = 81.50 \pm 0.07,$$

dan komt er

$$H = 0.0032775 \pm 0.0000020.$$

De onzekerheid van H is bijna geheel het gevolg van die van μ, en niet van p.

Tot hiertoe is niets verondersteld omtrent de samenstelling der aarde. De theorie van CLAIRAUT levert ons nu een betrekking tusschen J en H. Deze betrekking, te samen met (1') stelt ons in staat ε uit H te berekenen. De door RADAU aangegeven transformatie van de differentiaalvergelijking van CLAIRAUT geeft n.l. tot de eerste orde nauwkeurig [4]) :

$$g = \frac{J}{H} = \tfrac{3}{2}\frac{C}{Mb^2} = 1 - \tfrac{2}{5}\frac{\sqrt{1+\eta}}{F_0} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Eveneens tot de eerste orde is $\eta = 3 - 5\dfrac{J}{\varepsilon}$, terwijl F_0 een middelwaarde is van een functie F van η, die zeer weinig van de eenheid verschilt voor waarden van η tusschen 0 en η_1.

Als de formule (3) tot de tweede orde wordt uitgebreid, wordt

---

[1]) Monthly Notices, Vol. LXX, blz. 587. Zie ook: The Observatory, July 1913, blz. 299.

[2]) Astronomical Journal, Vol. XXVI. blz. 118.

[3]) Monthly Notices, Vol. LXV, blz. 443.

[4]) Deze en andere formules van de theorie van CLAIRAUT zijn in hun verband samengesteld in de volgende mededeeling.

zij zeer gecompliceerd. De grenzen voor F_0 worden wijder, en dus ook die voor g en voor ε. De formule is uitgewerkt door DARWIN [1]) en door VÉRONNET [2]). De eindformules dezer beide onderzoekers zijn zeer verschillend. DARWIN gaat uit van een bepaalde veronderstelling omtrent de verdeeling der massa in de aarde, en vindt dus een bepaalde waarde voor ε. VÉRONNET daarentegen maakt geene veronderstellingen en kan dus alleen grenzen aangeven. Voert men de boven afgeleide waarde van H in, dan komt er

DARWIN . . . . $\varepsilon^{-1} = 296.03$.

VÉRONNET . . . $295.84 < \varepsilon^{-1} < 296.68$.

De onderste limiet van den noemer zou bereikt worden als de aarde homogeen was, de bovenste als de geheele massa in het middelpunt vereenigd was. Ongetwijfeld is het eerste grensgeval dichter bij de waarheid. De overeenstemming tusschen de resultaten van DARWIN en VÉRONNET is dus volkomen, en wij kunnen de door DARWIN gevonden waarde aannemen. De m. f. van ε^{-1} tengevolge van de onzekerheid van H is $\pm$ 0.16. Uit de overeenstemming van de berekening van DARWIN met die van VÉRONNET kan men besluiten dat een andere hypothese dan die van DARWIN omtrent de verandering der dichtheid zeker geen grooter verandering in ε^{-1} zou teweegbrengen dan b.v. $\pm$ 0.10. Wij kunnen dus de geheele onzekerheid van ε schatten op $\pm$ 0.19.

4. De waarde van H die hier gebruikt is, is de *ware* waarde. De vergelijking (3) echter is alleen van toepassing op het *ideale* oppervlak. Wij moeten dus trachten de waarden van J_1 en H_1 voor het ideale oppervlak af te leiden uit de ware waarden J en H, en tevens het verschil $\varepsilon - \varepsilon_1$ der afplattingen van het normale en het ideale oppervlak bepalen. Dit zal uitgevoerd worden in overeenstemming met de hypothese der isostasie.

Het normale oppervlak is de ellipsoïde die zich het best aansluit bij de geoïde. De potentiaal op de geoïde kan uitgedrukt worden in functie van de ware waarden der traagheidsmomenten. Volgens deze definitie krijgt men de gemiddelde afplatting van het normaaloppervlak uit de vergelijking (1) of (1') door daarin de ware waarde J te gebruiken. Deze vergelijking geldt echter ook voor het ideale oppervlak S_1. Derhalve is

---

[1]) The theory of the figure of the earth to the second order of small quantities. Scientific Papers, Vol. III, blz. 78–118.

[2]) Rotation de l'ellipsoide hétérogène et figure exacte de la Terre. Journal des Math. 1912, 4me fascicule.

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = J - J_1.$$

Verder is de verandering van H tengevolge van de verandering van de C in den noemer klein (van de orde van $^1/_{800}$) ten opzichte van de verandering van den teller. Men heeft derhalve

$$J - J_1 = g\,(H - H_1).$$

Derhalve

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = g\,(H - H_1) = 0.502\,(H - H_1). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Een massa-element m op de breedte φ, de lengte λ en den afstand r van het middelpunt draagt bij tot de traagheidsmomenten:

$$dC = mr^2 \cos^2 \varphi\,,$$
$$dA = mr^2 \left[1 - \cos^2 \varphi \cos^2 (\lambda - \lambda_0)\right],$$
$$dB = mr^2 \left[1 - \cos^2 \varphi \sin^2 (\lambda - \lambda_0)\right],$$

waaruit volgt

$$d\left[C - \tfrac{1}{2}(A + B)\right] = mr^2\,(1 - 3 \sin^2 \varphi)$$
$$d\left[B - A\right] = mr^2 \cos^2 \varphi \cos 2\,(\lambda - \lambda_0).$$

Laat nu de hoogte van het vaste land boven een oppervlakte-element ω van het ideale oppervlak h_1 zijn, en de gemiddelde dichtheid Δ, dan is de massa $m = \omega\Delta h_1$. Als Z_1 de diepte van het isostatisch oppervlak onder het ideale is, en als men veronderstelt dat het compenseerende defect in massa, dat δ moge heeten, gelijkmatig over deze geheele diepte is verdeeld, dan is $\delta = \Delta \dfrac{h_1}{Z_1}$. De verandering in Σmr^2 teweeggebracht door het continent en zijne isostatische compensatie wordt dan

$$d\,(\Sigma mr^2) = \int_{r_1}^{r_1 + h_1} \Delta\omega\, x^2 dx - \int_{r_1 - Z_1}^{r_1} \delta\omega x^2 dx = \Delta\omega h_1\,(Z + h_1)\,(r_1 - \tfrac{1}{3} Z_1 + \tfrac{1}{3} h_1), \quad . \quad (5)$$

waarin r_1 de voerstraal van het ideale oppervlak is.

Voor een oppervlakte-element op de zee noem ik evenzoo d_1 de diepte der zee en Δ' het verschil in dichtheid tusschen het zeewater en de normale dichtheid van de schil. Het compenseerende teveel aan dichtheid onder de zee wordt dan $\delta' = \dfrac{d_1}{Z_1 - d_1} \,.\, \Delta'$, en de toename van Σmr^2 is

$$d'\,(\Sigma mr^2) = \Delta'\omega d_1 \left[(- Z_1 + 2 d_1)\, r_1 + \tfrac{1}{3} Z_1^2 + \tfrac{1}{3} Z_1 d_1\right] \quad . \quad . \quad (6)$$

In de praktijk is het gebleken dat, met de nauwkeurigheid die hier vereischt wordt, de formules (5) en (6) konden vervangen worden door

$$d\,(\Sigma mr^2) = q \,.\, h_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5')$$
$$d'(\Sigma mr^2) = -\,0.57\, q \,.\, d_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6')$$

De hoogte h_1 boven het ideale oppervlak is de som van de hoogte h boven het normale, en de hoogte h' van het normale boven het ideale oppervlak. Deze laatste is

$$h' = (\varepsilon - \varepsilon_1)\, b_1 \left(\tfrac{1}{3} - \sin^2 \varphi\right)$$

Neemt men nu $Z_1 = 0.0179\ r_1$, en $\Delta_1 = 2.70$, en integreert men dan over het geheele oppervlak, dan vindt men voor dit gedeelte van $H - H_1$, tevens gebruikmakend van (4):

$$\delta' H = 0.023\, (\varepsilon - \varepsilon_1) = 0.012\, (H - H_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Het grootste deel van $H - H_1$ is dus toe te schrijven aan de afwijking van het werkelijke en het normale oppervlak. Dit moet berekend worden met de formules (5') en (6'), waarin nu h_1 en d_1 vervangen moeten worden door h en d. De waarde van q hangt af van Z en van de gebruikte eenheden. Ik heb genomen $\Delta = 2.70$, $\Delta' = 1.70$[1]), $Z = 114$ km.

De oppervlakte der aarde werd nu verdeeld in vakken van ongeveer 100 vierkante graden. Voor ieder vak werd dan berekend

$$Q = q\omega\, (\alpha_1 h - 0.57\ \alpha_2 d),$$

waar α_1 en α_2 de gedeelten zijn van het vak die resp. door land en door water bedekt zijn. Verder

$$P = Q\, (1 - 3 \sin^2 \varphi)$$
$$R = Q \cos^2 \varphi \cos 2\lambda$$
$$S = Q \cos^2 \varphi \sin 2\lambda.$$

De eenheden waren zoo gekozen, dat

$$\delta \frac{2C - A - B}{2C} = 10^{-7}\, \Sigma P$$

$$\delta \frac{B - A}{C} = 10^{-7} \{\Sigma R \,.\, \cos 2\lambda_0 + \Sigma S \,.\, \sin 2\lambda_0\},$$

terwijl λ_0 bepaald wordt door

$$\Sigma S \cos 2\lambda_0 - \Sigma R \sin 2\lambda_0 = 0.$$

Aldus vond ik de volgende resultaten. (Zie tabel p. 1355).

Men vindt hieruit

$$\delta \frac{2C - A - B}{2C} = -\ 0.00000512$$

$$\delta \frac{B - A}{C} = +\ 0.00000205,$$

terwijl de as van minimum traagheidsmoment ligt in de lengte

$$\lambda_0 = 86.°5 \text{ ten Westen van Greenwich.}$$

[1]) De normale dichtheid van de schil in de bovenste kilometers *onder* het normaal oppervlak is dus 2.73 genomen, terwijl de dichtheid van het boven dat oppervlak uitstekend land 2,70 is.

Werelddeelen	ΣP	ΣR	ΣS
1. Noordpoolstreken	+ 2.44	— 0.02	+ 0.03
2. Europa	— 0.83	+ 0.39	— 0.47
3. Azië	— 1.51	— 5.72	— 0.19
4. Noord-Amerika	— 3.64	— 1.36	— 1.28
5. Noordel. Atlantische Oceaan	— 5.00	— 0.23	— 11.36
6. Zuid-Amerika	+ 3.21	— 2.16	+ 2.56
7. Zuidel. Atlantische Oceaan	— 0.45	— 11.65	— 6.36
8. Afrika	+ 3.55	+ 2.22	— 3.29
9. Indische Oceaan	— 2.58	+ 15.11	+ 7.09
10. Indische Archipel en Australië	— 2.14	+ 1.12	— 1.57
11. Groote Oceaan	— 29.97	— 17.96	+ 17.97
12. Zuidpool-landen	— 14.27	— 0.03	+ 0.02

Deze berekening is natuurlijk vrij ruw. Het zou misschien de moeite loonen haar met meer zorg te herhalen. Merkwaardig is de geringe invloed van de groote continenten, speciaal van Azië. Het is opmerkelijk dat vele der groote bergmassa's der aarde (Himalaya, Alpen, Rotsgebergte, Hoogland van Zuid-Afrika) nabij de neutrale breedte $\sin^2\varphi = {}^1/_3$ $[\varphi = 35°.3]$ liggen.

Deze waarde van δH is echter nog foutief, daar voor de normale dichtheidsverdeeling is aangenomen een dichtheid Δ tot aan het normaal oppervlak. Indien echter de schil volgens de theorie van Clairaut was samengesteld zou zij die dichtheid slechts hebben tot op ongeveer 2.4 k.m. beneden het buitenste oppervlak, terwijl daarboven de dichtheid die van zeewater zou zijn. Om deze fout goed te maken kunnen wij van de theorie van Clairaut gebruik maken. Deze geeft de correctie

$$\delta_1 (C-A) = \tfrac{8}{15}\pi \int_{b_1-2.4}^{b_1} \Delta' \frac{d}{d\beta}(\beta^5\varepsilon)\, d\beta = \tfrac{8}{15}\pi \,.\, 2.4\,(5+\eta)\, b^4\varepsilon.$$

Het bedrag hiervan is, op H omgerekend

$$\delta_1 H = +\ 0.00000213.$$

De beide vlakken waartusschen deze wereldzee besloten is, zijn omwentelingsellipsoïden. Op $B-A$ heeft derhalve deze fout geen invloed.

Er blijft dus over

$$\delta H = -\,0.00000299.$$

Voegt men hierbij de vroeger berekende $\delta' H$ [form. (17)], zoo vindt men

$$H - H_1 = -\,0.00000299 + 0.012\,(H - H_1)$$

of

$$H - H_1 = -\,0.0000031,$$

en hieruit door (4)

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = -\,0.0000016$$

$$\varepsilon^{-1} - \varepsilon_1^{-1} = +\,0.14.$$

Daar nu

$$H = 0.0032775$$

is

$$H_1 = 0.0032806.$$

Voegt men dit in de vergelijking van DARWIN, dan vindt men

$$\varepsilon_1^{-1} = 295.82,$$

terwijl de formule van VÉRONNET geeft

$$295.62 < \varepsilon_1^{-1} < 296.46.$$

Om dezelfde reden als boven adopteer ik de waarde van DARWIN. Hieruit volgt dan

$$\varepsilon^{-1} = 295.96.$$

De onzekerheid van ε_1^{-1} tengevolge van de correctie $H - H_1$ is moeilijk te schatten, daar zij niet alleen afhangt van de nauwkeurigheid der gebruikte gegevens, maar vooral van de mate van juistheid van de hypothese dat het compenseerende defect of exces van dichtheid gelijkmatig verdeeld is over de geheele diepte Z. De geheele correctie tot ε^{-1} bedraagt echter slechts 0.07 en de onzekerheid dezer corretie wordt zeker overschat, als wij haar stellen op haar volle bedrag $\pm$ 0.07. Stellen wij dit samen met de $\pm$ 0.19 die volgt uit de onzekerheid van H en van DARWIN's hypothese omtrent de dichtheidsverdeeling, dan blijkt dat de geheele onzekerheid van ε^{-1} zeker niet meer bedraagt dan $\pm$ 0.20.

Het grootste gedeelte van deze onzekerheid vindt zijn oorsprong in de onzekerheid van H, en deze is geheel te wijten aan die van de aangenomen waarde voor de massa van de maan. Verbetering van onze kennis van ε is dus te bereiken door nauwkeuriger bepaling van μ, en deze moet verkregen worden uit de maandelijksche ongelijkheid in de lengte van de zon en de zonsparallax. Eene correctie van bv. $+$ 0.05 tot μ^{-1} zou eene correctie van $-$0.10 geven tot ε^{-1}.

Het ideale oppervlak heeft $B_1 = A_1$, $K_1 = 0$. Men heeft dus op het normale oppervlak

$$\nu = K = \tfrac{3}{2}\,\frac{C}{Mb^2}\cdot\frac{B-A}{C} = 0.00000103.$$

De langste straal van den aequator, in de lengte 86°.5 is dus 6.4 meter langer dan de kortste. De afplatting der meridianen ε_λ varieert tusschen $\varepsilon + \frac{1}{2}\nu$ en $\varepsilon - \frac{1}{2}\nu$. Voor Midden-Europa b.v., $\lambda = -30°$, vindt men

$$(\varepsilon_E)^{-1} = 295.98$$

en voor Noord-Amerika, $\lambda = 100°$

$$(\varepsilon_A)^{-1} = 295.92.$$

5. De gewoonlijk gebruikte methoden ter bepaling van de afplatting der aarde zijn:

I. Uit geodetische metingen,

II. Uit de intensiteit van de zwaartekracht,

III. Uit de parallax van de maan,

IV. Uit de maanstheorie.

Volgens de eerste methode vindt men uit de geodetische metingen in de Vereenigde Staten van Amerika.

$$\varepsilon^{-1} = 297.0 \pm 1.2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

Helmert heeft uit een groot aantal bepalingen van de intensiteit van de zwaartekracht afgeleid

$$\varepsilon^{-1} = 298.3 \pm 1.1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (II)$$

Dit resultaat stemt volkomen overeen met dat uit dergelijke bepalingen in Noord-Amerika, n.l.

$$\varepsilon^{-1} = 298.4 \pm 1.5 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (II')$$

Bij deze bepalingen valt op te merken, dat zoowel aan de richting (methode I) als aan de intensiteit (methode II) der zwaartekracht, voor dat zij gebruikt worden voor de bepaling van den vorm van de geoïde of van een zekere hulpellipsoïde, zekere correcties worden aangebracht. Deze correcties zijn door de verschillende onderzoekers berekend meer of minder in overeenstemming met de hypothese der isostatie. Echter zijn altijd benaderde formules gebruikt, zoodat niet duidelijk is welke van de in § 2 behandelde definities van de diepte van het isostatisch oppervlak is aangenomen. De Amerikaansche onderzoekers b.v. nemen een constante diepte beneden het *werkelijke* oppervlak [onder de zee zelfs beneden den zee*bodem*]. Helmert reduceert als in de vrije lucht,[1]) en veronderstelt dus dat de isostatische compensatie overal volledig is.

[1]) De Amerikaansche waarnemingen, op deze wijze behandeld, geven in plaats van (II') $\varepsilon^{-1} = 292.1 \pm 1.7$. Zie Bowie, Effect of topography and isostatic compensation upon the intensity of Gravity, second paper, blz. 26.

Nu is het natuurlijk niet mogelijk uit de gegevens der waarneming te onderscheiden tusschen de drie gevallen van § 2, en ook zullen de onder deze drie veronderstellingen berekende correcties slechts weinig verschillen. Daar evenwel kleine veranderingen in den kromtestraal, of in de waarde van g, grooten invloed hebben op de afplatting, is het niet onmogelijk dat door onnauwkeurigheden in de reducties de waarde van ε vervalscht is. HELMERT[1]) zegt naar aanleiding van het groote verschil tusschen de afplatting, door BESSEL ($\varepsilon^{-1} = 299.15$) en CLARKE (293.47) uit gedeeltelijk dezelfde waarnemingen afgeleid, dat dit verschil reeds verklaard kan worden door een verschil van weinige meters in de hoogte van de geoïde boven de normaal-ellipsoïde. Als dit zoo is, kan men van aanzienlijk grootere verschillen in de isostatische reductie een degelijk effect verwachten.[2])

Het komt mij om deze redenen voor dat aan de overeenstemming der waarden (I), (II) en (II') geen gewicht gehecht moet worden. Het is a priori volstrekt niet zeker of ze op hetzelfde normaal-oppervlak betrekking hebben, en hun onzerheid is ongetwijfeld aanzienlijk grooter dan door de middelbare fouten wordt aangegeven.

Wat betreft de bepaling uit de maansparallax, in de voorafgaande mededeeling werd daaruit gevonden

$$\varepsilon^{-1} = 293.5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Tevens werd daar echter aangetoond, dat ook de waarde 296.0 nog niet geacht kan worden met de waarnemingen in strijd te zijn.

Ten slotte de bepaling uit de maanstheorie. Deze geeft J, en daaruit ε door de vergelijking (1'). De voornaamste term, waaruit gewoonlijk J bepaald wordt, is een periodieke term in de breedte met eene periode van een maand en waarvan de coëfficient is, volgens de theorie van BROWN:[3])

$$B = -[3.7046]\, J - 0''.017.$$

BROWN vindt uit de waarnemingen[4])

$$B = -8''.19 \pm 0''.06 - [0''.40 \pm 0''.20]\, .\, T,$$

[1]) Geoid und Erdellipsoid, l.c. blz. 18.

[2]) De waarden van ε uit verschillende reductiemethoden (en verschillende combinaties van waarnemingsstations) loopen dan ook voor de Amerikaansche bepalingen zeer uiteen. Zoo b.v. uit de waarnemingen in de Vereenigde Staten en Alaska volgens de isostatische reductiemethode 300.4 ± 0.7 en volgens de reductie als in vrije lucht 291.2 ± 0.7. Zie BOWIE, l.c. blz. 26.

[3]) Part V, Chapter XIII. (Memoirs of the R. A. S, Vol. LIX, Part I). Op p. 80 staat de coëfficient aangegeven als $-8''.355 \sin(w_1 + \psi)$. Dit moet zijn $-8''.553$.

[4]) Monthly Notices, Vol. LXXIV, blz. 564. De door BROWN gegeven waarschijnlijke fouten heb ik omgezet in middelbare fouten.

waar T de tijd is, geteld in eeuwen van af 1850.0. Neemt men het gemiddelde epoche der waarnemingen, d.i. omstreeks 1875, dan vindt men [1]) $J = 0.001633$, en hieruit

$$\varepsilon^{-1} = 297.3 \pm 1.3. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV)}$$

Het komt mij voor, dat deze bepaling weinig vertrouwen verdient, vooral wegens den grooten en onzekeren coëfficient van T in de waargenomen ongelijkheid. Brown zelf wil haar niet gebruiken als bepaling van ε, doch van de helling der ecliptica en hare seculaire variatie. Het is twijfelachtig of eene aldus afgeleide correctie tot deze elementen als eene werkelijke verbetering van de uit andere bronnen bekende waarden mag gelden.

Groot gewicht kent Brown toe aan de bepaling van J uit de beweging van het perigaeum en den knoop. Hij vindt daaruit

$$\varepsilon^{-1} = 293.5 \pm 0.5 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV')}$$

De m.f. houdt geen rekening met de onzekerheid van het theoretisch bepaalde gedeelte der bewegingen tengevolge van andere oorzaken. Tot deze andere oorzaken hoort echter ook de afplatting van de maan, die zeer onzeker is. In de volgende mededeeling zal aangetoond worden dat het zeer wel mogelijk is deze laatste zoo te kiezen dat de beweging van perigaeum en knoop in overeenstemming zijn met de afplatting $\varepsilon^{-1} = 296.0$. Grootere waarden van den noemer ε^{-1} leiden echter tot zeer onwaarschijnlijke gevolgtrekkingen omtrent de samenstelling van de maan.

Samenvattend komen wij dus tot de conclussie dat geen der andere bepalingen in nauwkeurigheid kan wedijveren met, of in staat is twijfel te wekken aan de juistheid van die uit de precessieconstante. Wij moeten dus als eindwaarde voor de afplatting aannemen het resultaat dezer bepaling, n.l.:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \mathbf{295.96 \pm 0.20.}$$

---

1) De theoretische waarde voor 1875, behoorende bij $\varepsilon^{-1} = 297.0$ is $-8''.312$, de waargenomen waarde is $-8''.28$, het verschil is dus $O - C = +0''.03$ en niet $-0''.03$, zooals Brown opgeeft, l.c. blz. 565.

Sterrekunde. — De Heer DE SITTER doet eene mededeeling over: *„De beweging van het perigaeum en den knoop, en de samenstelling van de maan."*

1. De bewegingen van het perigaeum en den knoop van de maansbaan zijn door verschillende onderzoekers uit de waarnemingen bepaald geworden.

Voor het perigaeum is gevonden door

E. W. BROWN[1])	146435″.35
P. H. COWELL[2])	.37
E. J. DE VOS VAN STEENWIJK[3])	.29
NEWCOMB[4])	.30

Alle waarden zijn in overeenstemming gebracht met de waarde 50″.2500 van de precessieconstante, die in de voorgaande mededeeling werd afgeleid. De eerste drie berusten op meridiaan-waarnemingen. De overeenstemming tusschen BROWN en COWELL is uitstekend, doch de waarde van DE VOS wijkt sterk af, meer dan verklaard kan worden uit de middelbare fouten, die ongeveer $\pm$ 0″.02 bedragen voor elk der resultaten. Daarentegen is DE VOS in uitstekende overeenstemming met NEWCOMB, wiens resultaat uit occultaties is afgeleid.

De theoretische beweging tengevolge van andere oorzaken dan de afplattingen van aarde en maan is, volgens BROWN's theorie:

$$146428''.77.$$

Er blijft dus over voor deze beide oorzaken:

I.	BROWN — COWELL	$d\tilde{\omega} = + 6''.59$
II.	NEWCOMB — DE VOS	$d\tilde{\omega} = + 6\ .53.$

Voor de beweging van den knoop zijn de uitkomsten van NEWCOMB[4]) en BROWN[5]) in uitstekende overeenstemming.

Beiden vinden

$$-\ 69679''.44_5$$

De theoretische waarde met uitsluiting van de afplattingen van aarde en maan is

$$-\ 69673''.22,$$

zoodat voor deze beide oorzaken overblijft

$$d\Omega = -\ 6''.22_5.$$

[1]) Monthly Notices, Vol. LXXIV, blz. 419.

[2]) Monthly Notices, Vol. LXV, blz. 275.

[3]) Deze Verslagen, Deel XXII, blz. 988 (Februari 1914).

[4]) Researches on the motion of the moon, tweede verhandeling, blz. 224. De correcties aangegeven door BROWN, M.N. LXXIV, blz. 420 en 562 zijn aangebracht.

[5]) Monthly Notices, Vol. LXXIV, blz. 563.

De middelbare fouten zoowel van $d\tilde{\omega}$ als van $d\Omega$, voor zoover ze aan de waarnemingen zijn toe te schrijven, zijn $\pm$ 0".02. De theoretische waarde echter is in beide gevallen de som van een groot aantal termen, die elk met twee decimalen berekend zijn, en dus $\pm$ 0".005 fout kunnen zijn. Dit geeft aanleiding tot eene onzekerheid in de som van misschien $\pm$ 0".02. De m.f. van de verschillen tusschen de theorie en de waarneming wordt dus $\pm$ 0".03.

2. De termen veroorzaakt door de afplatting van de aarde zijn, volgens Brown's theorie

$$d\tilde{\omega} = [3.5907]\, J,$$

$$d\Omega = -[3.5620]\, J,$$

waar de coëfficienten logarithmisch gegeven zijn.

Uit $\varepsilon^{-1} = 296.96 \pm 0.20$, de waarde die in de voorafgaande mededeeling is afgeleid, volgt $J = 0.0016502$, en hieruit

$$d\tilde{\omega} = 6''.430 \pm 0''.008,$$

$$d\Omega = -6.019 \pm 0.007.$$

Er blijft dus over als veroorzaakt door de afplatting van de maan

$$\begin{array}{ll} I & d\tilde{\omega} = +0''.16 \pm 0''.03, \\ II & d\tilde{\omega} = +0.10 \pm 0.03, \end{array} \qquad d\Omega = -0''.20^{5} \pm 0''.03 \quad . \quad (1)$$

Brown gebruikt in zijne theorie de waarden:

$$d\tilde{\omega} = +0''.03, \qquad d\Omega = -0''.14.$$

De tegenstrijdigheid is schijnbaar zeer groot. Echter geloof ik dat ook de waarden (1) wel aan den invloed van de afplatting van de maan kunnen toegeschreven worden. Brown's waarden berusten slechts ten deele op werkelijk bepaalde constanten; hij moet om ze af te leiden gebruik maken van de hypothese, dat de verhouding $g = \frac{3}{2}\,\dfrac{C}{Mb^2}$ voor de maan dezelfde waarde heeft als voor de aarde.

Noemt men A', B', C' de traagheidsmomenten, M' de massa en b' den grootsten voerstraal van de maan, en stelt men verder, naar analogie van de overeenkomstige grootheden voor de aarde

$$J' = \frac{3}{2}\cdot\frac{2C' - A' - B'}{2M'b'^2} \quad , \quad K' = \frac{3}{2}\cdot\frac{B' - A'}{M'b'^2}$$

dan zijn de bewegingen van het perigaeum en den knoop:

$$\begin{array}{l} d\tilde{\omega} = +390''\, J' - 1027''K', \\ d\Omega = -470\ J' - 235\, K'. \end{array} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Deze coëfficienten vindt men gemakkelijk uit Brown's theorie,

Chapter V § 378 [1]), waar evenwel $db_2 = 6''.57$, $db_3 = -6''.15$ moet gelezen worden in plaats van $+6''.41$ en $-6''.00$. De getallen-coëfficienten in de daarop volgende formules worden dan 8″.62, — 45″.4 en — 8″.07. Na deze veranderingen vindt men gemakkelijk de formules (2), zonder de hypothese omtrent $C/M : C/E$ te maken, die Brown invoert.

Door vergelijking van (1) en (2) vinden wij:

	I	*II*	$\frac{1}{2}(I+II)$	*m.f.*
$J' =$	0.000435	0.000410	0.000422	± 0.000055
$K' =$	0.000009	0.000057	0.000033	± 0.000032

(3)

3. De verhoudingen

$$\alpha = \frac{C'-B'}{A'} \quad , \quad \beta = \frac{C'-A'}{B'} \quad , \quad \gamma = \frac{B'-A'}{C'}.$$

zijn bij de maan zoo klein dat wij hunne producten en quadraten kunnen verwaarloozen. Dan is

$$\beta = \alpha + \gamma.$$

Deze verhoudingen treden op in de theorie der libratie [2]), en spelen daar een dergelijke rol als de verhouding $H = \frac{C-A}{C}$ van de aarde in de theorie van de precessie en nutatie. Gewoonlijk worden β en $f = \frac{\alpha}{\beta}$ als onbekenden ingevoerd om uit de waarnemingen bepaald te worden. De constante β wordt zeer nauwkeurig bepaald uit de gemiddelde helling van den equator van de maan op de ecliptica. De vergelijking die deze gemiddelde helling θ_0 en β met elkaar verbindt, wordt b.v. gegeven door Tisserand, Deel II, blz. 472 en, nauwkeuriger door Hayn, Selenographische Koördinaten, I [3]), blz. 900, met een verdere aanvulling op blz. 909. De waarden van θ_0 door verschillende onderzoekers afgeleid zijn

Franz,	uit waarnemingen van Schlüter	$\theta_0 = 1°31'22''.1$	± 7″.3
Stratton,	,, ,, ,, ,,	1 29 37	± 71
Hayn	. . . .	1 32 6	± 15

Ik neem

$$\theta_0 = 1°31'40'' \pm 20''.$$

Dit invoerende in de vergelijking van Hayn vind ik

$$\beta\,(1 + 0.0047\,f) = 0.0006286 \pm .0000022.$$

[1]) Memoirs of the R. Astr. Soc. Vol. LIX, Part I, blz. 81.

[2]). Zie b.v. Tisserand, Mécanique céleste, Tome II, Chap. XXVIII.

[3]) Abhandl. der K. Sächs. Ges. der Wiss. Band XXVII, Nr. IX, 1902.

Voor $f = 0$ geeft dit $\beta = 0.0006286$
en voor $f = 1$ . . . . . $\beta = 0.0006257$.

Nu is

$$J' + \tfrac{1}{2} K' = g' \cdot \beta$$

en uit (3) volgt

$$J' + \tfrac{1}{2} K' = 0.000439 \pm .000066$$

Neemt men nu

$$\beta = 0.000626 \pm .000002,$$

dan vindt men

$$g' = 0.70 \pm 0.11,$$

dus inderdaad aanzienlijk verschillend van de waarde voor de aarde ($g = 0.502$).

De uitdrukkingen voor de beweging van perigaeum en knoop worden, als f explicite ingevoerd wordt:

$$d\tilde{\omega} = [-832'' + 1222'' f]\,(J' + \tfrac{1}{2} K'),$$
$$d\Omega = -470''\,(J' + \tfrac{1}{2} K').$$

Uit $d\Omega$ vindt men natuurlijk de reeds vermelde waarde van $J' + \frac{1}{2} K'$, en daarmede uit $d\tilde{\omega}$:

	I	II	$\frac{1}{2}(I + II)$	$m.f.$	
$f =$	0.98	0.87	0.92^5	$\pm 0.06^5$	. . (5)

Gewoonlijk wordt f bepaald uit de libratie in lengte. De twee grootste termen hiervan hangen af van γ [1]) en zijn (voor $f = \frac{1}{2}$) $-156''$ $\sin S$ en $+22'' \sin M$, waar S en M resp. de middelbare anomalie van de zon en de maan zijn. Geocentrisch worden de coëfficienten $-1''.4$ en $0''.2$. Het is duidelijk dat zulke kleine ongelijkheden met perioden van een jaar en een maand niet gemakkelijk te bepalen zijn, en het is niet verwonderlijk dat de resultaten van verschillende onderzoekers slecht overeenstemmen. Zij zijn:

Franz	$f = 0.48777$	± 0.0278
Stratton	0.50	± 0.03
Hayn	0.75	± 0.04.

De uitkomsten van Franz en Stratton berusten beide op de waarnemingen van Schlüter. De overeenstemming van de verschillende bepalingen onderling en met de waarden (5) is zeer slecht. Het is duidelijk dat de m. f. van de uit de libratie afgeleide waarden geen betrouwbare maat zijn voor de nauwkeurigheid. Zeer waarschijnlijk

1) Het zou dus beter zijn $\dfrac{\gamma}{\beta} = 1 - f$ als onbekende in te voeren. Alle onderzoekers gebruiken echter f.

is f veel dichter bij de eenheid dan bij $^1/_2$. De door SCHLÜTER en anderen gevonden coëfficienten voor den hoofdterm van de libratie in lengte moeten dan toegeschreven worden aan kleine systematische fouten in de waarnemingen met een periode van een jaar.[1]).

Hierbij kan nog opgemerkt worden, dat f niet grooter dan 1 kan zijn. Dit toch zou beteekenen dat het traagheidsmoment om de naar de aarde gerichte as grooter was dan dat om de as, die aan de maansbaan raakt, en deze toestand zou instabiel zijn.

4. De theorie van CLAIRAUT, toegepast op de maan, leidt tot waarden der verschillende constanten J', β, f en g' die zeer sterk afwijken van de boven gevondene. Hoewel de ontwikkeling dezer theorie wel bekend is, en ook hare toepassing op de drieassige ellipsoïde geene nieuwe gezichtspunten opent, is het toch misschien niet van belang ontbloot de formules overzichtelijk samen te stellen. Van uitvoerige afleidingen zal ik mij daarbij onthouden.

De krachten die op de maan werken zijn: hare eigen attractie, de middelpuntvliedende kracht, en de aantrekkingskracht van de aarde. Neem een rechthoekig assenstelsel met zijn oorsprong in het zwaartepunt van de maan en de Z-as langs de omwentelingsas. Wij kunnen met voldoende benadering de aarde plaatsen op de X-as op een constanten afstand R van den oorsprong. De niveauvlakken zijn benaderd ellipsoïden wier assen langs de coördinaatassen liggen en de lengtes

$$\beta, \qquad \beta(1-\nu), \qquad \beta(1-\sigma)$$

hebben. De niveauvlakken zijn verder tevens vlakken van constante dichtheid. De dichtheid op een niveauvlak zij Δ, en de gemiddelde dichtheid er binnen D. Dan is

$$D = \frac{1}{\beta^3(1-\sigma)(1-\nu)} \int_0^\beta \Delta \frac{d}{d\beta} \left[\beta^3 (1-\sigma)(1-\nu)\right] d\beta \, .$$

Wij wenschen de theorie slechts tot en met de eerste orde van σ en ν te ontwikkelen en hebben dus D slechts tot de nulde orde noodig. Derhalve

[1]) Vergelijk ook HAYN, Selenographische Koordinaten II, blz. 135—136. Hij vindt daar $f = 0{,}85 \pm 0.07$ en verklaart de afwijkende waarden door FRANZ en HARTWIG ($f = 0.47$) gevonden uit fouten in den aangenomen voerstraal van MÖSTING A, die, in verband met de optische libratie, in waarnemingen die in de buurt van den tijd van volle maan genomen worden, een schijnbare schommeling met eene jaarlijksche periode teweeg brengen.

$$D = \frac{3}{\beta^3} \int_0^\beta \Delta\, \beta^2 \, d\beta .$$

Wij hebben verder noodig de integralen

$$S = \frac{1}{\beta^5} \int_0^\beta \Delta \frac{d}{d\beta} (\beta^5 \sigma)\, d\beta , \qquad T = \int_\beta^b \Delta \frac{d\sigma}{d\beta} d\beta ,$$

$$P = \frac{1}{\beta^5} \int_0^\beta \Delta \frac{d}{d\beta} (\beta^5 \nu)\, d\beta , \qquad Q = \int_\beta^b \Delta \frac{d\nu}{d\beta} d\beta .$$

Als nu r, φ, λ de poolcoördinaten van een punt zijn, dan is de potentiaal V_1 in dat punt van de attractie van de maan gegeven door [1])

$$\frac{3}{4\pi f} V_1 = \frac{D\beta^3}{r} + (\tfrac{1}{5} - \tfrac{3}{5} \sin^2 \varphi) \left[\frac{\beta^5}{r^3} S + r^2 \, T \right] +$$
$$+ (\tfrac{1}{5} - \tfrac{3}{5}) \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda \left[\frac{\beta^5}{r^3} P + r^2 Q \right].$$

Als verder ω de rotatiesnelheid is, en als wij stellen

$$\varrho = \frac{3\omega^2}{4\pi f D} ,$$

dan is de potentiaal V_2 van de centrifugaalkracht:

$$\frac{3}{4\pi f} V_2 = \tfrac{1}{2} D \varrho \, r^2 \cos^2 \varphi .$$

Ten slotte zij M de massa van de aarde en

$$\varkappa = \frac{3M}{4\pi R^3 D} ,$$

dan is de potentiaal V_3 van de aantrekking der aarde

$$\frac{3}{4\pi f} V_3 = D\varkappa \left[1 - \tfrac{3}{2} \sin^2 \varphi - \tfrac{3}{2} \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda \right] .$$

Langs een niveauvlak is de som $V = V_1 + V_2 + V_3$ constant. Daar wij hoogere machten van σ en ν verwaarloozen, kunnen wij ook $r = \beta$ stellen in de coëfficienten van S, T, P, Q, ϱ en $\varkappa$. De vergelijking van het niveauvlak wordt dan, als a een constante is

$$\frac{r}{a} = D(1 + \tfrac{1}{3}\varrho) + (\tfrac{1}{2} - \tfrac{3}{2} \sin^2 \varphi) \left[\tfrac{2}{5} (S + T) + \tfrac{1}{3} D\varrho + D\varkappa \right]$$
$$+ (\tfrac{1}{2} - \tfrac{3}{2} \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda) \left[\tfrac{2}{5} (P + Q) + D\varkappa \right].$$

---

[1]) De gravitatie-constante f moet niet verward worden met de boven gedefineerde verhouding f.

De vergelijking eener ellipsoïde is

$$r = \beta \{1 - \sigma \sin^2 \varphi - \nu \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda\}.$$

Door de coëfficienten van $\sin^2 \varphi$ en $\cos^2 \varphi \sin^2 \lambda$ gelijk te stellen vinden wij ter bepaling van σ en ν:

$$\left.\begin{aligned} D\sigma &= \tfrac{3}{5}(S + T) + \tfrac{1}{2} D\varrho + \tfrac{3}{2} D\varkappa, \\ D\nu &= \tfrac{3}{5}(P + Q) + \tfrac{3}{2} D\varkappa. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Grootheden, die betrekking hebben op het buitenste oppervlak zullen door den index 1 worden aangeduid.

Dan is:

$$M' = \tfrac{4}{3} \pi D_1 b'^3,$$

$$C' - A' = \tfrac{8}{15} \pi S_1 b'^5, \qquad B' - A' = \tfrac{8}{15} \pi P_1 b'^5,$$

$$T_1 = 0, \qquad Q_1 = 0.$$

Voor het buitenste oppervlak hebben wij dus

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= \tfrac{3}{2} \frac{C' - A'}{M' b'^2} + \tfrac{1}{2} \varrho_1 + \tfrac{3}{2} \varkappa_1, \\ \nu_1 &= \tfrac{3}{2} \frac{B' - A'}{M' b'^2} + \tfrac{3}{2} \varkappa_1. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Als wij invoeren

$$\varepsilon_1 = \sigma_1 - \tfrac{1}{2} \nu_1,$$

zoodat ε_1 de gemiddelde afplatting der meridianen is, vindt men

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 &= J' + \tfrac{1}{2} \varrho_1, \\ \nu_1 &= K' + \tfrac{3}{2} \varkappa_1 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

5. Wij voeren nu in

$$\eta = \frac{\beta}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{d\beta}, \qquad \theta = \frac{\beta}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{d\beta}, \qquad \zeta = -\frac{\beta}{D} \cdot \frac{dD}{d\beta}.$$

Uit de definitie van D vindt men onmiddellijk

$$\zeta = 3\left(1 - \frac{\Delta}{D}\right).$$

Veronderstelt men nu dat de dichtheid nooit toeneemt van binnen naar buiten[1]) dan is altijd $1 \geqq \frac{\Delta}{D} \geqq 0$, dus

$$0 \leqq \zeta \leqq 3.$$

---

[1]) Het is niet noodig te veronderstellen dat altijd $\frac{d\Delta}{d\beta} \leqq 0$. Het is voldoende als $\int_0^\beta \beta^3 \frac{d\Delta}{d\beta} d\beta \leqq 0$ en $\int_0^\beta \beta^5 \sigma \frac{d\Delta}{d\beta} d\beta \leqq 0$ zijn voor alle waarden van β.

Wij differentieeren nu de vergelijkingen (6). Indien het lichaam roteert uit één stuk is D_ϱ constant. Ook $D_\varkappa$ is eene constante. Wij vinden dan gemakkelijk

$$\left.\begin{aligned} \eta + 3\left(\frac{S}{\sigma D} - 1\right) = 0 \\ \theta + 3\left(\frac{P}{\nu D} - 1\right) = 0. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Hieruit volgt

$$\beta^5 \sigma D (\zeta - \eta) = 3 (\beta^5 S - \beta^5 \Delta \sigma).$$

Als wij $\beta^5 S$ vervangen door $\int\limits_0^\beta \Delta \frac{d}{d\beta}(\beta^5 \sigma)\, d\beta$, en partieel integreeren, blijkt

$$\beta^5 \sigma D (\zeta - \eta) = -3 \int\limits_0^\beta \beta^5 \sigma \frac{d\Delta}{d\beta} d\beta.$$

Daar $\frac{d\Delta}{d\beta}$ niet positief kan zijn, kan de integraal ook niet positief zijn. Derhalve is

$$\zeta \geqq \eta.$$

Evenzoo vindt men

$$\zeta \geqq \theta.$$

Differentieeren wij nu (9) weder, dan komt er

$$\left.\begin{aligned} \beta \frac{d\eta}{d\beta} + 5\eta + \eta^2 - 2\zeta (1 + \eta) = 0, \\ \theta \frac{d\theta}{d\beta} + 5\theta + \theta^2 - 2\zeta (1 + \theta) = 0. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (10)$$

Voor $\beta = 0$ is $\eta = \theta = 0$. Voor kleine waarden van β hebben dus η en $\frac{d\eta}{d\beta}$ hetzelfde teeken. Daar ζ positief is, is dit alleen mogelijk als ook η positief is; η en $\frac{d\eta}{d\beta}$ beginnen dus beide positief te zijn, en η kan niet negatief worden zonder door 0 te gaan. Uit (10) volgt echter dat voor $\beta > 0$ en $\eta = 0$, $\frac{d\eta}{d\beta}$ positief is. Derhalve kan η nooit negatief worden. Hetzelfde geldt voor θ. Alle ongelijkheden, die tot nu afgeleid zijn, kunnen samengesteld worden aldus:

$$\left.\begin{array}{l} 0 \leq \eta \leq \zeta \leq 3, \\ 0 \leq \theta \leq \zeta \leq 3. \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Uit (10) vindt men verder

$$\beta \frac{d}{d\beta}(\eta-\theta) + 5(\eta-\theta) + (\eta+\theta)(\eta-\theta) - 2\zeta(\eta-\theta) = 0.$$

Stelt men nu

$$y = \frac{\eta-\theta}{\beta},$$

dan wordt dit

$$\beta \frac{dy}{d\beta} + [6 + \eta + \theta - 2\zeta]\, y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

De factor tusschen vierkante haken is steeds positief en kleiner dan 6, welke waarde hij heeft voor $\beta = 0$. Stelt men dus

$$[6 + \eta + \theta - 2\zeta] = 6 + p\beta + q\beta^2 + \ldots,$$
$$y = a + b\beta + c\beta^2 + \ldots,$$

en substitueert men, dan kan men achtereenvolgens de coëfficienten $a, b, c \ldots$ bepalen. Men vindt dat ze alle nul zijn. Derhalve is $y=0$, of

$$\eta = \theta.$$

Dit is waar voor kleine waarden van β en blijft dus altijd waar, daar η en θ aan dezelfde differentiaalvergelijking voldoen. Herinnert men zich nu de verschillende boven gegeven definities dan blijkt

$$\frac{v}{\sigma} = \frac{P}{S} = \frac{Q}{T} = \frac{P_1}{S_1} = \frac{B'-A'}{C'-A'} = \frac{\frac{3}{2}\varkappa_1}{\frac{3}{2}\varkappa_1 + \frac{1}{2}\varrho_1} = 1 - f. \quad . \quad . \quad (13)$$

Daar de rotatiesnelheid gelijk is aan de middelbare beweging vindt men uit de derde wet van KEPLER, voor de gemiddelde waarde van R,

$$R^3\omega^2 = AfM(1+\mu),$$

waarin de factor A aan de maanstheorie ontleend is. Men heeft dus

$$\frac{\varrho}{\varkappa} = A(1+\mu) = 1.0095$$

Men vindt dus uit (13):

$$1 - f = 0.7482, \qquad f = 0.2518.$$

Boven vonden wij dat voor de maan f in werkelijkheid zeer nabij de eenheid is. Wij moeten dus concludeeren dat de maan *niet* in overeenstemming met de theorie van CLAIRAUT is opgebouwd.

6. Gaan wij evenwel door de gevolgtrekkingen uit die theorie te ontwikkelen. Wij passen nu de door RADAU aangegeven transformatie van de differentiaalvergelijking (10) van CLAIRAUT toe. Daar

toch $\theta = \eta$, behoeven wij alléén de vergelijking voor η te behandelen. Stel

$$\Phi = D\beta^5 \sqrt{1+\eta}.$$

Differentieert men, dan vindt men met behulp van (10)

$$\frac{d\Phi}{d\beta} = 5D\beta^4 \cdot \frac{1 + \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{10}\eta^2}{\sqrt{1+\eta}}$$

Nu is de functie $F = \dfrac{1 + \frac{1}{2}\eta - \frac{1}{10}\eta^2}{\sqrt{1+\eta}}$ ten naaste bij constant voor kleine waarden van η. Haar verloop is n.l.

$\eta = 0$ ...	$F = 1$
$\frac{1}{3}$	1.00074 (maximum)
0 6	0.99928
1	0.98995
3	0 8

Men heeft derhalve, wanneer F_0 een middelwaarde is van F:

$$D\beta^5 \sqrt{1+\eta} = \Phi = 5F_0 \int D\beta^4 d\beta, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

en F_0 kan nooit veel van de eenheid verschillen.

Het traagheidsmoment C' wordt bepaald door

$$C' = \tfrac{8}{15}\pi \int_0^{b'} \Delta \frac{d}{d\beta} [\beta^5 (1-\sigma)(1-\nu)^2]\, d\beta$$

$$= \tfrac{8}{3}\pi \int_0^{b'} \Delta\beta^4 d\beta - (C'-A') - 2(B'-A').$$

Gaat men slechts tot de nulde orde, dan is $\Delta = D(1 - \frac{1}{3}\zeta) =$ $= D + \frac{1}{3}\beta \dfrac{dD}{d\beta}$, en derhalve

$$\int \Delta\, \beta^4 d\beta = \int D\beta^4 d\beta + \tfrac{1}{3}\int \beta^5 \frac{dD}{d\beta}\, d\beta.$$

Door het tweede stuk partieel te integreeren vindt men ten slotte

$$C' = \tfrac{8}{9}\pi D_1 b'^5 - \tfrac{16}{9}\pi \int_0^{b'} D\beta^4 d\beta.$$

De integraal is gegeven door (14). Voeren wij de massa $M' = \frac{4}{3}\pi b'^3 D_1$ in, dan komt er

$$g' = \tfrac{3}{2}\frac{C'}{M'b'^2} = 1 - \tfrac{2}{5}\frac{\sqrt{1+\eta_1}}{F_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Daar $0 \leq \eta_1 \leq 3$, volgt hieruit

$$\tfrac{3}{5} \geq g' > 0.$$

De bovenste limiet wordt bereikt als het lichaam homogeen is, de onderste als de geheele massa in het middelpunt vereenigd is.

Boven werd gevonden:

$$g' = 0.70 \pm 0.11 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

De waarschijnlijkste waarde van g' ligt dus buiten de grenzen door de theorie van CLAIRAUT gesteld. De middelbare fout laat echter nog wel een waarde toe in de nabijheid van de bovenste grens. Uit $g' > 0.60$ volgt dat in de maan de dichtheid *toeneemt* van het middelpunt naar buiten. Een kleine afwijking kan natuurlijk wel aan onregelmatigheden in de massa-verdeeling toegeschreven worden. Als men echter niet in de buitenste lagen een zeer veel grootere dichtheid dan de gemiddelde wenscht toe te laten, is men gedwongen tot de gevolgtrekking, dat de ware waarde van g' zeker niet grooter, en waarschijnlijk kleiner dan de hier gevondene is. Nu is de waarde (16) bepaald uit de beweging van den knoop te zamen met de aangenomen waarde van de afplatting der aarde $\varepsilon^{-1} = 296.0$. Had men $\varepsilon^{-1} = 297.0$ genomen, dan zou gevonden zijn $g' = 0.85$, en HELMERT's waarde 298.3 geeft zelfs $g' = 1.02$. Derhalve, als de waargenomen beweging van den knoop als juist wordt aangenomen, moet eene waarde van ε kleiner dan $^1/_{296}$ voor uiterst onwaarschijnlijk worden gehouden.

7. Uit (7) en (9) te zamen met (11) vinden wij dadelijk

$$\tfrac{1}{2}\varrho_1 + \tfrac{3}{2}\varkappa_1 \leq \sigma_1 \leq \tfrac{5}{4}\varrho_1 + \tfrac{15}{4}\varkappa_1 ,$$

$$\tfrac{3}{2}\varkappa_1 \leq \nu_1 \leq \tfrac{15}{4}\varkappa_1 .$$

De numerieke waarde is ongeveer

$$\varrho_1 = \varkappa_1 = 0.0000078.$$

Derhalve

$$0.0000156 \leq \sigma_1 \leq 0\ 0000390$$

$$0.0000117 \leq \nu_1 \leq 0.0000292.$$

Neemt men b.v. $\sigma_1 = 0.0000300$, $\nu_1 = 0.0000225$, dan volgt uit (7)

$$\tfrac{3}{2}\frac{C'-A'}{M'b'^2} = 0.0000144, \qquad \tfrac{3}{2}\frac{B'-A'}{M'b'^2} = 0.0000108.$$

en derhalve,

$$J' = 0.000021 \quad , \quad K' = 0.000011.$$

Voor het grensgeval dat de maan homogeen zou zijn, worden deze waarden

$$J' = 0.000032 \quad , \quad K' = 0.000018.$$

Uit de beweging van het perigaeum en de knoop hadden wij gevonden

$J' = 0.000422 \pm .000055$, $K' = 0.000033 \pm .000032$.

Verder volgt uit (9), met de aangenomen waarde van σ_1:

$$\eta_1 = 3\left[1 - \frac{5}{2}\frac{C'-A'}{M'b'^2}\cdot\frac{1}{\sigma_1}\right] = 0.60.$$

Hiermede vindt men uit (15), als $F_0=1$ genomen wordt, $g'=0.494$ en hiermede weer

$$\beta = \frac{C'-A'}{C'} = 0.000029.$$

In het geval van homogeniteit is

$$\beta = 0\ 000059.$$

Uit de middelbare helling van den equator van de maan volgt echter

$$\beta = 0.000626 \pm .000002.$$

Overal vinden wij zeer besliste tegenstrijdigheid tusschen de werkelijkheid en de resultaten van de theorie van CLAIRAUT.

8. Deze conclusie is natuurlijk niet nieuw. Reeds lang was de bedoelde tegenstrijdigheid bekend, en reeds LAPLACE[1]) leidde hieruit af dat de vorm van de maan niet een evenwichtsfiguur is.

Ook de massa van de schil der aarde is niet in permanent evenwicht. Beneden het isostatisch oppervlak echter is er hydrostatisch evenwicht. De veronderstelling ligt voor de hand dat dit toe te schrijven is aan den hoogen druk die daar heerscht. De diepte van het isostatisch oppervlak is dus die diepte waar de druk zoo hoog wordt, dat de stoffen waaruit de aarde opgebouwd is zich als vloeistoffen gedragen.[2]) Om een schatting van dezen druk te verkrijgen kunnen wij den druk berekenen die er op de diepte van het isostatisch oppervlak zou heerschen als ook de schil volgens de theorie van CLAIRAUT was samengesteld. Wij kunnen daarbij de aarde als een bol behandelen. Wij hebben dan

$$p = \int_{b-Z}^{b} \Delta g\, dr,$$

waar g de versnelling van de zwaartekracht is. Daar nu

$$g = \frac{fm}{r^2} \quad , \quad m = \tfrac{4}{3}\,\pi r^3 D,$$

is

---

[1]) Mécanique Céleste, Livre V, Chapitre II, § 18.

[2]) Tenminste in hun gedrag tegenover constante of langzaam varieerende krachten; het gedrag tegenover plotseling werkende krachten is hier niet van belang.

$$p = \tfrac{4}{3}\pi f \int_{b-Z}^{b} \Delta \, . \, D \, . \, r dr$$

Voor de aarde kan men over het betrekkelijk geringe integratie-interval wel Δ en D constant houden. Dan is $D = D_1$ en zeer benaderd $\Delta = \frac{1}{2} D_1$. Stelt men dan verder $Z = kb$, dan vindt men

$$p = \tfrac{2}{3}\pi f D_1^2 b^2 [k - \tfrac{1}{2}k^2].$$

Het materiaal waaruit de maan bestaat verschilt waarschijnlijk niet veel van dat van de buitenste lagen der aarde. Wij kunnen veronderstellen, dat dezelfde druk noodig is om het voldoende vloeibaar te maken voor permanent hydrostatisch evenwicht. Als dus op de maan het isostatisch vlak gelegen is op de diepte $Z' = k'b'$, is

$$p' = \tfrac{4}{3}\pi f \int_{b'-Z'}^{b'} \Delta' \, . \, D' \, . \, r dr.$$

Men kan nu stellen $\Delta' \, . \, D' = a D_1'^2$. Was de maan homogeen dan was $a = 1$. Neemt de dichtheid naar binnen toe, dan is aan het buitenste oppervlak $a < 1$ en in het middelpunt $a > 1$. Is nu a_0 een middelwaarde van a over het integratie-interval, dan is

$$p' = \tfrac{4}{3}\pi f a_0 D_1'^2 b'^2 [k' - \tfrac{1}{2}k'^2].$$

Nu is

$$b' = 0.272 \, b \quad , \quad D_1' = 0.610 \, D_1.$$

Neemt men verder $k = 0.018$, dan volgt uit $p = p'$

$$k' - \tfrac{1}{2}k'^2 = \frac{0.32}{a_0}.$$

Stelt men $a_0 = 1$, dan vindt men hieruit

$$k' = 0.40.$$

Waarschijnlijk zal in werkelijkheid a_0 niet veel verschillen van de eenheid. Het isostatisch oppervlak zou dus in de maan ongeveer liggen op eene diepte van $\frac{2}{5}$ van den straal, en slechts ruim $\frac{1}{5}$ van het totaal volume is er binnen begrepen. Van isostatische compensatie als bij de aarde kan dan natuurlijk geen sprake meer zijn. De onregelmatigheden in de „schil" die hier verreweg het grootste gedeelte van de massa bevat, bepalen de verschillen der traagheidsmomenten, terwijl de kleine kern daarop haast geen invloed meer heeft.

Natuurlijk maakt deze redeneering geen aanspraak op groote nauwkeurigheid, maar het is toch zeer waarschijnlijk dat zij de ware reden blootlegt, waarom de theorie van CLAIRAUT, die voor de aarde met zóo groote benadering aan de werkelijkheid beantwoordt, op de maan niet van toepassing is.

Graadmeting. — De Heer CARDINAAL doet, ook namens den Heer H. G. v. D. SANDE BAKHUIJZEN, een mededeeling naar aanleiding der aanbieding van de dissertatie van den Heer F. A. VENING MEINESZ: „*Bijdragen tot de theorie der slingerwaarnemingen*".

De schrijver dezer dissertatie voert in opdracht der Rijkscommissie voor de Graadmeting en Waterpassing nauwkeurige zwaartekrachtsmetingen uit. Bij de daarvoor gebruikte slingertoestellen wordt g tot op 0,001 cM. nauwkeurig bepaald.

Hierbij was rekening te houden met de storende invloeden, die zich altijd doen gelden t. w. het onnauwkeurige der eindige amplitude, de buiging, den invloed der omringende atmospheer, de onzuiverheden bij de ophanging aan het mes en de beweging van het ophangpunt. Maar buitendien — en dit is wel een karakteristiek onderdeel der behandeling — worden ontleed de storende invloeden, die zich meer bepaald in Nederland doen gelden, en welke voortkomen uit de slapte van den bodem. Deze invloeden zijn: de onregelmatige slingering door de beweging van het ophangpunt en de onnauwkeurigheden, die ontstaan, wanneer men een tweeden slinger aanbrengt en dien laat medeslingeren. Dit geeft nu aanleiding tot een bespreking van de methoden, om deze storingen zooveel mogelijk te elimineeren, welke methoden als statische methode, interferentiemethode, tweeslingermethode en stootmethode nader worden omschreven, terwijl ook een integratiemethode der zeer ingewikkelde uitdrukkingen, die men voor meerdere slingers verkrijgt, wordt gegeven. Deze laatste methode wordt door meetkundige figuren toegelicht.

Geologie. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer Jhr. Dr. C. G. S. SANDBERG: „*Over eene mogelijke verklaring van het Vulkanisme*".

(Mede aangeboden door den Heer JULIUS).

Ter verklaring van het verschijnsel der vulkanische uitbarstingen en van de wijze van zijn ontstaan, heeft men langen tijd meenen te moeten aannemen, dat groote hoeveelheden zeewater plotseling in aanraking werden gebracht met het gloeiende, in vloeibaren toestand verkeerende magma, door middel van een diepgaanden spleet of scheur. [1])

[1]) Dit geldt voor de gangbare begrippen in meer moderne tijden; omtrent de begrippen welke heerschten in de Oudheid en omtrent de ontwikkeling der ideeën over het ontstaan en het wezen van het vulkanisme, tot op heden, verwijs ik naar de uitvoerige uiteenzettingen daarvan in „Der Vulkanismus" van F. v. WOLFF, 1914.

Het feit, dat de gasvormige vulkanische ontladingen eenige overeenkomst vertoonen met de ontledings-produkten van het zeewater en de nabijheid der gebieden van vulkanische uitbarstingen met die der zee, leidden er toe een oorzakelijk verband tusschen deze verschijnselen te zoeken.

Deze theorie is thans als onhoudbaar erkend, èn doordat sommige vulkaangebieden gelegen blijken te zijn op groote afstanden van de zee, èn omdat het onmogelijk moest worden geacht, dat zeewater door een spleet tot het magma zou kunnen doordringen, om zich daarna langs een anderen bovendien nog moeilijker weg, weder een uitweg te banen.

A. DAUBRÉE heeft de mogelijkheid, langs den weg van het experiment, trachten vast te stellen, dat de noodig geachte explosive energie, aan het kontakt met water ontleend, door capillaire attractie tot het magma gevoerd wordt (1), doch ook deze theorie is onhoudbaar gebleken.

In het kort kan men zeggen dat sedert, de oplossing van het vraagstuk gezocht is in verband met de werking van radio-actieve bestanddeelen van het inwendige der aarde, van cosmische invloeden (aantrekking van zon en maan, maxima en minima van zonnevlekken e. d.) of wel in verband met bergvouwing, waarbij men dan tevens meende te mogen aannemen dat èn de eruptieve kracht èn de aanwezigheid van gassen en dampen een oorspronkelijke eigenschap van het magma uitmaken. (2).

Laatstelijk heeft A. BRUN (3) de aanwezigheid van waterdamp in groote hoeveelheden bij vulkanische uitbarstingen ontkend, eene bewering die echter door de uitkomsten der onderzoekingen van L. DAY en E. S. SHEPHERD wederlegd werd. (4).

Gaan wij nu de geografische verbreiding der vulkaangebieden op aarde na, dan zien wij dat hun ligging hoofdzakelijk overeenkomt met die der steile vleugels der G.-A. [1]), dat zijn volgens de leer der isostatische bewegingen der aardschollen, *de breukgebieden onzer aarde.*

Het wil mij nu voorkomen, dat het bestaan van een verband tusschen het optreden van het vulkanisme daar ter plaatse en den breuk-toestand dezer gebieden niet onwaarschijnlijk is.

De erosie-produkten van de G.-A. worden in de G.-S. afgezet *in het zee-water.*

Deze afzettingen bestaan dus uit vaste stoffen met zeewater vermengd.

In de bovenste lagen der G.-S. overtreft het watergehalte, dat

---

[1]) Voor Geo-anticlinaal zal G.-A., voor Geo-synclinaal G.-S. in den vervolge gemakshalve geplaatst worden.

der vaste stoffen (diep-zee slijk). Naarmate de sedimentatie echter voort gaat, vermeerdert in dat mengsel, door samenpakking het gehalte der vaste stoffen ten koste van het watergehalte.

Uiteindelijk zal het watergehalte van de afgezette laag, niet grooter zijn, dan dat van den inhoud van de vaccuolaire ruimten welke tusschen de (aan elkaar grenzende) deeltjes der vaste stof, waaruit het sediment is opgebouwd, zijn blijven bestaan.[1])

Om nu tot eene appreciatie te kunnen geraken van de hoeveelheid zee-water, die in sedimentaire gesteenten op grootere diepten onder het oppervlak der aarde uit dien hoofde aanwezig *zou kunnen* zijn, dient allereerst nagegaan te worden wat het vaccuolaire volume van gesteenten (sedimentaire) kan bedragen.

Dit zou, indien men aan mocht nemen dat de samenstellende deeltjes volkomen bolvormig waren, alleen afhankelijk zijn van de wijze van opstapeling en van 25,95 % tot 47,64 % bedragen van het totale volume. (5), (6), (7).

Daar de samenstellende deeltjes echter niet volkomen bolvormig zijn, moet het vaccuolaire volume empirisch bepaald worden; dit blijkt zich voor zanden en kleien te bewegen tusschen de waarden van 16 tot 70[2]) volumeprocenten. Hierbij blijkt zich het merkwaardig feit voor te doen, dat de water-capaciteit van gesteenten toeneemt naarmate de samenstellende bestanddeelen kleiner zijn. (5) (7).

Het bovenstaande geldt echter voor gesteenten welke, relatief, na aan de oppervlakte gelegen zijn; de vraag is nu of wij voor afzettingen op groote diepte gelegen, gelijksoortige waarden mogen aannemen.

De groote hoeveelheden aard-olie, water en gassen welke op diepten van meer dan 1000 M. kunnen voorkomen in sedimentaire gesteenten, schijnen er reeds op te wijzen, dat eene dergelijke conclusie niet onwaarschijnlijk kan worden geacht.

Wij hebben echter meer directe aanwijzingen in het vastgestelde vacuolaire volume van de Dakota-zandsteen (Cenomanisch) en de Potsdam-zandsteen (Paleozoïsch).

Uit de onderzoekingen van F. H. KING blijkt, dat de Dakotazandsteen onder het niveau-hydrostatique 15% tot 38% van zijn volume aan water bevat, en dat de veel oudere Potsdam-zandsteen van 10% tot 38% water inhoudt[3]). (5)

---

[1]) De vraag of grootere open ruimten op zeer groote diepten mogelijk moeten worden geacht, wordt hier buiten beschouwing gelaten; neemt men die mogelijkheid aan dan zou het water-gehalte grooter kunnen zijn dan boven aangenomen

[2]) loc. cit. (7) p. 127 en (5).

[3]) NEWELL vond weliswaar in een marmer slechts een watergehalte van 0,62%,

De eerste nu strekt zich uit over een oppervlak van meer dan 900.000 K.M.[2], de tweede over een oppervlak van meer dan 350.000 K.M.[2] beiden met een dikte van omtrent 300 M.; de eerste wordt in het Denversche bedekt door jongere lagen die een dikte hebben van meer dan 2000 M., de tweede in de Apalachen, door een serie van jongere lagen, waarvan de Paleozoïsche alleen reeds een dikte bereiken van over de 12.000 M.

Hier dus hebben wij een voorbeeld van sterk ontwikkelde, gelijksoortige sedimenten, afgezet over reusachtige uitgestrektheden, welke *ten zeerste in ouderdom verschillen,* en welke bedolven lagen onder gesteenten-lagen ter gezamelijke dikte van meer dan 2000 M. en meer dan 12.000 M.

Toch is hun vaccuolair-volume vrijwel gelijk, en *komt dit bovendien nog overeen met het vaccuolaire-volume van soortgelijke gesteenten en sedimenten welke recent en nabij de oppervlakte gelegen zijn* (5).

Op grond van deze feiten, schijnt de conclusie niet ongewettigd dat de vaccuolaire volumina dier zandsteenen, welke wij daarin thans vaststelden, daarin ook aanwezig waren toen zij in de G. S. (vóór de bergvouwing) bedolven lagen, onder een machtig dek van meer dan 2000 M. en meer dan 12.000 M. dikte.

Schijnt op grond van de boven aangehaalde feiten, die gemakkelijk met meerdere aangevuld zouden kunnen worden, de conclusie reeds gewettigd dat op diepten van meer dan 12.000 M. vaccuolaire-ruimten in gesteenten aanwezig zullen zijn, de uitkomsten der proeven van F. D. Adams en de berekeningen van L. V. King hebben aangetoond dat wij die op nog veel grooter diepten mogen verwachten, „*zelfs wanneer die ruimten niet gevuld zouden zijn door een gas of vloeistof daarin opgesloten.*" (8)

Zouden die ruimten echter wèl met een vloeistof (of gas) zijn opgevuld, dan zou men mogen verwachten dat die vaccuolaire ruimten nog aanwezig zijn op diepten, waar de temperatuur zoo hoog is dat de afzettingen, onder den invloed daarvan tot smelting zouden overgaan.

De vraag is nu of het waarschijnlijk mag worden geacht, dat het in de sedimentaire afzettingen oorspronkelijk aanwezige water, niet

---

doch daar een marmer geen oorspronkelijk sedimentair gesteente is, maar een omzetting daarvan, kan dit percentage (evenmin als dat van eruptieve gesteenten) als grondslag worden genomen voor de beoordeeling voor het mogelijke watergehalte in gesteenten in de G.S. afgezet. Slechts zou daaruit wellicht de gevolgtrekking kunnen worden gemaakt, dat waar niettegenstaande de intensieve metamorphose toch nog zulk een betrekkelijk groot percentage water aanwezig blijkt te zijn, het oorspronkelijke gehalte aanmerkelijk grooter moet geweest zijn.

uit de vaccuolaire ruimten gedreven zal zijn (door de spanning van het in damp omgezette water, dat in een sediment of de onderste deelen ervan aanwezig was), lang voordat die sedimenten de zône van versmelting bereikt hebben.

Indien toch dat water (als damp) nog in de vaccuolaire ruimten aanwezig zou zijn, dan zou in het volume daarvan en in de hooge spanningen die dat water (damp) onder den invloed van de hooge temperaturen, in de magmazône heerschende, zou hebben verkregen, een voldoende grondslag voor eene verklaring gevonden kunnen worden, voor de wijze van het ontstaan en van het verloop van het vulkanisme.

Het sedimentaire gesteente zelve zou allengs in den plastischen of vloeibaren toestand door steeds dieper zinken, overgaan.

Daar nu in den, aan den G.S. grenzenden steilen vleugel van de G.A. een breukgebied aanwezig is, zou de mogelijkheid niet uitgesloten schijnen, dat een deel dier groote dampspanningen zich in een breuk of in breuken ontlast, en aldus uiteindelijk het aanzijn zou geven aan vulkanische verschijnselen aan het oppervlak der aarde.

Een andere mogelijkheid welke wij ons zouden kunnen denken is, dat onder den invloed dier spanningen, de overdekkende sedimentaire massa's in de G. S. opgeheven worden.

Dit zou uiteindelijk, aanleiding kunnen zijn tot dekbladenvorming, door zijwaartsche uitstulping van het opgeheven deel.

Eindelijk zou een plaatselijke doorbraak door de overdekkende massa, weder het aanzijn geven aan vulkanische verschijnselen, welke sub-marine zouden kunnen zijn.

Wij zouden ons het mechanisme van het vulkanisme aldus kunnen voorstellen.

Wanneer door de werking der isostatische invloeden een breuk ontstaat in het gebied van den steilen vleugel van de G. A., of wanneer in het tengevolge dier spanningen opgeheven deel der G.S. zulk een breuk ontstaat, zouden de zich in de nabijheid bevindende dampspanningen, geheel of ten deele kunnen ontlasten in die breuk of breuken.

Een deel van het in plastischen (of vloeibaren) toestand bevindende gesteente, zou medegevoerd worden op gelijke wijze als koolzuurhoudend water, bij plotselinge drukontlasting, door het gas wordt medegevoerd.

Door het steeds dieper zinken der sedimenten, onder den invloed der voortgaande ophoopingen der erosie-produkten in de G.S., zouden steeds weer jongere waterhoudende afzettingen in het gebied der hooge temperaturen gevoerd worden; dit zou het verschijnsel van

de periodiciteit van het vulkanisme wellicht kunnen verklaren. [1])

Zoo zou een optreden van het vulkanisme verwacht mogen worden, in die deelen der aardkorst buiten de G.S. gelegen, welke zich door een of andere oorzaak, in centripetale richting bewegen of kort te voren bewogen hebben.

Zoude aldus wellicht van een groot aantal vraagstukken omtrent de wijze van ontstaan en omtrent het mechanisme van het vulkanisme, eene oplossing geboden zijn, de vraag blijft of het aannemelijk mag worden geacht, dat het in de vaccuolaire-ruimten der sedimentaire gesteenten aanwezige zeewater, daarin nog aanwezig zal zijn, wanneer het sediment in diepten is aangeland, waar smeltings-temperaturen heerschen.

De dampspanningen toch welke aldaar zouden moeten heerschen, zouden het in de vaccuolaire ruimten aanwezige water, reeds lang daaruit hebben moeten verdrijven, voor het sediment in de nabijheid van die hooge temperaturen ware aangeland, zou men kunnen meenen.

Nu is echter bekend dat de wrijvingsweerstand in vaccuolaire buizen (welke zich tegen zulk een uitdrijven verzetten zou) zeer groot is en, bij een gelijk debiet, per tijds-eenheid *evenredig is met de lengte en omgekeerd evenredig met de vierde* (4e) *macht van den straal.*

Hoe groot deze weerstand is, in betrekkelijk porense gesteenten, als b.v. bontzandsteen, blijkt wel uit een noot van A. DAUBRÉE, naar aanleiding van zijn proeven omtrent de capillariteits-werking (1. p. 239).

Hij vestigt er de aandacht op dat een dunne schijf (2 cM.) van bontzandsteen, die een met water ten deele opgevulde ruimte volkomen afsluit, in staat is te verhinderen dat de waterdamp zich (door dien steen heen) naar buiten ontlast, zelfs wanneer die damp een spanning heeft *van verscheidene atmosferen.*

Nemen wij hierbij in aanmerking dat in verhouding de doorsneden der capillaire buisjes in zanden meer dan duizend maal zoo groot kunnen zijn dan die in kleien, dan zouden wij ons eenigermate eene voorstelling kunnen maken van de reusachtige (oneindig groote) weerstanden welke in fijnkorrelige gesteenten aanwezig kunnen zijn. (Omgekeerd evenredig met de 4de macht van den straal).

Waar nu bovendien uit het geologisch onderzoek van vouwingsgebieden gebleken is, dat de dikten van dergelijke fijnkorrelige lagen

[1]) Het zij mij vergund er hier de aandacht op te vestigen, dat het niet meer aanwezig zijn op de maan van water in vloeibaren toestand en de afwezigheid der daardoor veroorzaakte erosie, sedimentatie en isostatische bewegingen, wellicht in causaal verband staan tot de afwezigheid van periodiciteit van het maan-vulkanisme, in tegenstelling met het aard-vulkanisme.

(kleiachtige-, ondoordringbare-), honderden tot zelfs duizenden meters kunnen bedragen en zij zich over de geheele uitgestrektheid van een G.S. kunnen uitstrekken, daar schijnt het niet ongewettigd de mogelijkheid te stellen dat deze „ondoordringbare" lagen het water (damp), in de vaccuolaire ruimten van sedimentaire lagen aanwezig, zouden beletten uit de daaronder gelegen lagen (of deelen daarvan) te worden verdreven, door den invloed van de hooge temperaturen en spanningen, welke in die lagen op hun weg naar en tot in de vloeizone, zouden worden opgewekt.

Het doel van deze bijdrage is de richting aan te geven waarin wellicht te zoeken zou zijn naar de waarschijnlijke oorzaak voor het ontstaan van het vulkanisme, en naar eene bevredigende verklaring van zijn wezen.

(In de thans in samenwerking met anderen in bewerking zijnde verhandeling, welke waarschijnlijk in het Journal of Geology (Chicago) verschijnen zal, zal o.m. berekend worden de hoegrootheden der dampspanningen bij een temp. van 1000°—1200° in verband met de aanwezig veronderstelde hoeveelheden water en in verband met het daardoor ingenomen volume; verder de wrijvings-weerstand in sedimentaire lagen uit zand en (of) klei opgebouwd, ten einde daaruit te kunnen nagaan hoe dik eene zand of kleimassa, zou moeten zijn opdat de wrijvings-weerstand voldoende zij om te verhinderen dat het water, in daaronder gelegen sedimenten opgesloten, uitgedreven worde).

LITERATUUR.

1. A. Daubrée. Etudes synthétiques de Géologie expérimentale. Paris 1879.
2. T. v. Wolff. Der Vulkanismus. Berlin 1914.
3. A. Brun. Recherches sur l'exhalation volcanique. Genève 1911.
4. L. Day and E. S. Shepherd. Water and volcanic activity. Bull. Geol. Soc. Am. Vol. 24 1913 p. 573—606.
5. T. H. King. Principles and conditions of the movements of groundwater 19th. An. rep. U. S. Geol. Surv. 1897—98 Pt. II.
6. C. R. van Hise. A treatise on Metamorphisme. U. S. Geol. Surv. Washington 1904 p. 132 en 133.
7. J. Versluys. Het beginsel der beweging van het grondwater. Amsterdam 1912 p. 126 e. v. Zie ook: E. Ramann. Bodenkunde. Berlin 1911; Verslag van eene Commissie van de Kon. Ak v. W. te Amsterdam. 1887, e.a.
8. F. D. Adams and L. V. King. Journal of geology Vol. XX No. 2 p. 97—138. 1912.

Physiologie. — De Heer J. Boeke biedt eene mededeeling aan van den Heer A. B. Droogleever Fortuyn: *„Het ontkleuren van fuchsineoplossingen door amorphe koolstof”*.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. Schreinemakers).

Fijn gepoederde amorphe kool heeft het vermogen oplossingen in water van verschillende kleurstoffen te ontkleuren en de algemeene verklaring voor dit verschijnsel moet gezocht worden in het feit, dat die kleurstoffen door de kool worden geadsorbeerd.

Freundlich en Losev (Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd 59, 1907) ontdekten, dat voor Crystallviolett en Neufuchsin van de Höchster Farbwerke een andere verklaring moet worden gegeven. Deze beide kleurstoffen zijn chloriden. Brengt men hun oplossing in water samen met kool dan ontkleurt zich de oplossing. De kleurstoffen worden evenwel niet zonder meer geadsorbeerd, maar ze worden ontleed in zoutzuur en kleurstofbase. De kleurstofbase wordt door de kool geadsorbeerd, vermoedelijk in den vorm van een polymerisatieproduct, dat door alcohol weer van de kool te verwijderen is. Het zoutzuur blijft in de vloeistof achter en is in het filtraat van de door kool ontkleurde oplossing aan te toonen door de troebeling welke met zilvernitraat daarin ontstaat en de zure reactie ervan tegenover lakmoes.

In 1909 (Zeits. f. Physik. Chemie Bd. 67) hebben Freundlich en Neumann opnieuw over de adsorbtie van Neufuchsin door kool geschreven en daarbij in het vorig artikel sommige onjuistheden verbeterd, o.a. door op te merken, dat het ontkleurde filtraat van Neufuchsin niet zuur reageert tegenover lakmoes. Zij toonden aan, dat ruim 33 $^0/_0$ van het in de Neufuchsin aanwezige chloor in het door kool ontkleurde filtraat achterblijft. Het bij dit anion Cl behoorende kation konden zij niet zeker aantoonen, maar zij meenen, dat het ten deele H-ionen, ten deele andere ionen zijn afkomstig uit onvermijdbare verontreinigingen van de kool. Wat de kool uit de Neufuchsinoplossing adsorbeert kan volgens hen nog wel de kleurstofbase zijn, maar waarschijnlijker is het een kleurstofzout met verontreinigingen van de kool gevormd.

Bij het navolgen van deze proeven met „Crystallviolett” werden geen afwijkingen gevonden, maar met „Neufuchsin” werd door mij een verschijnsel waargenomen, dat zich niet rijmen laat met de opvatting, welke Freundlich en zijn medewerkers hebben over het ontkleuren van oplossingen dezer kleurstof door kool. Dit verschijnsel bestaat hierin, dat een oplossing in water van $^1/_{100}$ $^0/_0$ Neufuchsin, door

kool ontkleurd en van de kool afgefiltreerd na lang staan haar kleur voor een aanzienlijk deel terugkrijgt.

Niet alleen Neufuchsin, maar ook fuchsine van Kipp, Fuchsin van Grübler en Magentaroth van Grübler, alle zeer overeenkomstige, indien niet identieke, kleurstoffen gedragen zich zoo.

Men neemt dit verschijnsel het gemaklijkst en in den kortsten tijd waar, wanneer men aan de fuchsineoplossing zoo weinig kool toevoegt, dat niet alle kleur verdwijnt, maar een lichtrose tint behouden blijft. Ter controle van de kleurverandering kan men dan een fuchsineoplossing gebruiken, die zoo sterk is verdund, dat ze op het oog in tint met de bijna ontkleurde oplossing overeenkomt. Men zal zien, dat na het affiltreeren der kool, waarvoor ik filters van Schleicher en Schüll gebruikte, de kleur der vloeistof zeer duidelijk donkerder wordt. Dat toch werkelijk de kool adsorbeerend had gewerkt, bewijst de donkere kleur, die aethyl-alcohol 96 $^0/_0$ aanneemt, als men daarin de afgefiltreerde kool werpt. Neemt men koolstof in overmaat, dan kan het zeer gemakkelijk, dat men de kleur in de ontkleurde oplossing niet ziet terugkeeren, vermoedelijk omdat de concentratie van de teruggevormde kleurstof te gering is.

De oorspronkelijk door mij gebruikte kool was grofkorrelig houtskoolpoeder, dat niet bijzonder gezuiverd was. Het verschijnsel kon dus ook aan bijmengsels van de kool worden toegeschreven. Ik zuiverde daarom de kool langs den ook door Freundlich en Losev gevolgden weg door driemaal koken met 25 $^0/_0$ HCl en uitwasschen met gedistilleerd water. Ook na zeer lang uitwasschen was nog niet al het zoutzuur verwijderd en in dezen toestand gebruikte kool belette het terugkomen van de kleur der ontkleurde fuchsineoplossing. Maar toen ik de met zoutzuur behandelde kool nabehandelde met ammoniak en weer uitwaschte, liet zich kool verkrijgen, waarvan het aftreksel met gedistilleerd water geen spoor chloor meer bevatte, zoodat deze kool eerst als voor mijn doel bruikbaar kon worden beschouwd. Met deze door mij gezuiverde kool werd het verschijnsel regelmatig waargenomen.

Dat geen bijmengsels der kool de oorzaak van het terugkomen der kleur zijn werd nader bevestigd door het volgende. Ik betrok eenige koolsoorten van de Kon. Pharmaceutische Handelsvereeniging. Als men een daarvan: Carbo animal. depur. humida met gedistilleerd water wascht, reageert het filtraat sterk zuur en het bevat veel chloor. Bij gebruik van deze kool deed zich het verschijnsel niet voor. Evenmin bij gebruik van carbo sanguinis waarvan het uittreksel met water eveneens chloor bevatte maar alcalisch reageerde. Daarentegen was het uittreksel met water van carbo ligni tiliae pulvis

B 50, zooals voorgeschreven in de Pharmacopee Ed. IV neutraal en kon daarin geen neerslag met zilvernitraat worden verkregen. Deze kool, die dus als voor mijn doel voldoende zuiver is te beschouwen laat het terugkomen der kleur in een bijna ontkleurde fuchsineoplossing toe. Slechts is zij in het gebruik iets minder gemakkelijk dan grofgemalen kool, omdat zij neiging heeft door het filter heen te loopen en omdat men licht teveel ervan aan de fuchsineoplossing toevoegt. Voegt men voorzichtig zoo weinig kool toe, dat het ontkleuren langzaam, in verloop van een dag bijv., geschiedt, dan verkrijgt men ook hier gemakkelijk een lichtrose filtraat, dat na verloop van tijd weer donkerrood wordt.

De vraag doet zich voor hoe het terugkomen der kleur in de grootendeels ontkleurde fuchsineoplossing na het affiltreeren der kool te verklaren is. Het staat niet aan mij deze vraag te beantwoorden. Dit zal met chemisch-physische methoden moeten geschieden door iemand, die in de theorie der koolstofadsorbtie voldoende thuis is. Als histoloog kan ik niet meer doen dan het gevonden feit bekend maken, in de hoop dat een ander het in zijn wezen nader zal willen uitwerken. Maar ik heb toch gepoogd mij een verklaring van het geval te denken en ben daarbij tot een werkhypothese gekomen, die achteraf onhoudbaar is gebleken, doch mij eenige andere feiten heeft doen vinden, welke voor de gezochte verklaring van belang kunnen zijn.

Verondersteld werd, dat in de bijna ontkleurde fuchsineoplossing naast chloorionen of zoutzuur ook ongekleurde kleurstofkationen of kleurbase aanwezig zou zijn en wel in zoo groote mate, dat zij ten deele de kleurstof weer terug moeten vormen, zoodat ook de kleur ten deele wederkeert. Een zuivere ionenreactie kan dit niet zijn, want ionenreacties verloopen snel en de kleur keert eerst langzaam terug, maar de kleurstofbase kan een structuurverandering hebben ondergaan, waarvan voorbeelden bekend zijn.

Kan men nu aantoonen, dat er in een bijna ontkleurde fuchsineoplossing meer zoutzuur en kleurstofbase is dan in een even donker gekleurde verdunde fuchsineoplossing, die nooit met kool in aanraking is geweest? Schijnbaar wel.

Zilvernitraat geeft in de bijna ontkleurde fuchsineoplossing een duidelijke troebeling, maar niet in de even sterk gekleurde verdunde oplossing. Dus zijn er in 't eerste geval meer Cl-ionen dan in het tweede. Dit is trouwens in overeenstemming met wat Freundlich en Losev vonden.

Aanzuren met eenige druppels ijsazijn doet in de bijna ontkleurde fuchsineoplossing de kleur snel en intens terugkomen, terwijl een even sterk gekleurde verdunde oplossing hierdoor niet van kleur

verandert. Misschien stelt dus het azijnzuur de kleurstofbase in de ontkleurde oplossing in staat zeer snel een gekleurd zout te vormen, waartoe in de verdunde oplossing natuurlijk geen gelegenheid is.

Ik vond het verschijnsel, dat fuchsine vertoont niet terug bij kristalviolet noch bij eenige andere daarop onderzochte kleurstoffen. Alleen zuurfuchsine, een kleurstof die geen chloride is en in samenstelling belangrijk afwijkt van fuchsine, gaf iets dergelijks te zien. Of men daarbij Säurefuchsin of Rubin S van GRÜBLER of wel Säurefuchsin S. M. P. van de Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation te Berlijn gebruikt maakt geen verschil. Of bij $^1/_{50}$ % zuurfuchsine in de bijna geheel ontkleurde oplossing na het affiltreeren der kool de kleur voor een klein gedeelte terugkomt, is mij nooit met zekerheid gebleken, maar wel, dat in de bijna ontkleurde oplossing na het affiltreeren der kool en desnoods nog na weken wachten door azijnzuur de kleur op slag en zeer intens terug te brengen is. Hierbij moet in aanmerking worden genomen, dat azijnzuur ook een verdunde zuurfuchsineoplossing, die nooit met kool in aanraking is geweest wat donkerder maakt, maar lang zooveel niet als de bijna door kool ontkleurde oplossing.

Ik wil van een hypothese ter verklaring van dit laatste verschijnsel geheel afzien en slechts hopen, dat het hier vermelde, eenmaal in zijn wezen opgehelderd, een bijdrage moge vormen tot onze kennis van de theorie der histologische kleuringen.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. WOLTJER JR: „*Waarneming der maan tijdens de zonsverduistering van 21 Aug. 1914 en van den overgang van Mercurius op 7 Nov. 1914 verricht op de Sterrenwacht te Leiden.*"

(Mede aangeboden door den Heer DE SITTER).

1. ZONSVERDUISTERING VAN 21 AUGUSTUS 1914.

Tijdens de zonsverduistering van 21 Augustus 1914 passeerden zon en maan den meridiaan. Op initiatief van Prof. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN heb ik de declinatie van den zuidrand van de maan met den meridiaancirkel waargenomen. In het volgende geef ik de uitkomsten van deze waarneming benevens nadere bijzonderheden omtrent de reductie.

Om het aantal instellingen zoo groot mogelijk te maken had Prof. BAKHUYZEN de vriendelijkheid de microscopen af te lezen (ook

bij het nadir). Ik heb twee instellingen zonder en één met omkeerend prisma verricht.

De aansluiting van de declinatie geschiedde aan het nadir.

Daar uit den aard der zaak twee van de declinatie-instellingen ver buiten het midden van het dradennet geschieden moesten, was het noodig vorm en helling der horizontale draden nader te beschouwen. In het jaar 1911 zijn dienaangaande op de sterrenwacht onderzoekingen verricht; hierbij was een collimator voorzien van een niveau op een van de pijlers, die de lenzen voor de meridiaanteekens dragen, opgesteld; door middel van een van de voetschroeven van den collimator werd op verschillende punten van de horizontale draden van den meridiaankijker ingesteld; door telkens het niveau af te lezen kent men dan de helling van de collimatoras en dus de helling van de lijn van het midden van het objectief naar het punt van den horizontalen draad waarop is ingesteld.

In hoofdzaak werd op 5 verschillende punten van elken draad ingesteld, nl. op het midden en op twee punten aan iedere zijde van het midden, het eene ongeveer halverwege tusschen het midden en den uitersten verticalen draad, het andere even buiten den laatsten verticalen draad. Men vindt daaruit de volgende correcties voor instellingen in declinatie bij die punten verricht, aan te brengen aan de waargenomen declinatie:

Arm West	draad *a*:	— 0″.12	+ 0″.15	0″.00	— 0″.11	— 0″.33
	draad *b*:	— 0″.67	0 .00	0 .00	+ 0″.04	— 0″.08

de punten zijn in volgorde gegeven van den klemarm afgeteld.

Voor de declinatie van de maan zijn de eerste en derde instelling op draad *a* geschied, de tweede op draad *b*. Men vindt de volgende correcties aan te brengen aan den zenithsafstand: + 0″.17 — 0″.02 + 0″.41.

Voor den halven afstand der beide horizontale draden heb ik naar een aantal nadirbepalingen aangenomen 6″.43. De refractie heb ik berekend naar manuscripttafels op de Sterrenwacht voorhanden; deze berusten op de constante van Bessel en de theorie van Radau; uit hier verrichte waarnemingen blijkt dat deze refractie met 0.2°/₀ verminderd moet worden; deze correctie heb ik aangebracht.

Als gemiddelde poolshoogte heb ik voor Leiden aangenomen 52°9′19″80. Om de poolvariatie in rekening te brengen heb ik aan de mededeeling van Albrecht (A. N. N°. 4749) deze grootheid ontleend voor een tijdstip dat 1.2 jaar vroeger is dan het tijdstip der zonsverduistering; aldus heb ik rekening gehouden met de periode van 14 maanden die in de poolvariatie aanwezig is; in den jaarlijkschen

term ontstaat daardoor wel een fout maar deze is gering. Ik[1]) vond $\Delta\varphi = +0''.09$ en dus voor de momentane poolshoogte 52°9′19″.89; deze is gebruikt bij de reductie.

Om van de waargenomen declinatie van den rand over te gaan tot die van het middelpunt van de maan heb ik rekening gehouden met de randongelijkheden, die zeer duidelijk zichtbaar waren, daar de donkere schijf van de maan geprojecteerd werd op de heldere schijf van de zon. Ik heb volgens het profiel dat HAYN (A. N. N°. 4724) geeft een teekening gemaakt van het gedeelte van den rand dat zich in den kijker vertoonde en met behulp van de aanteekeningen bij de waarneming, die vermeldden op welke wijze ik ingesteld had, de correcties geschat, die ik moest aanbrengen aan de met een gemiddelden maanstraal gereduceerde declinaties; deze bedroegen $-0''.70$, $-1''.90$, $-1''.90$. Als gemiddelden straal van de maan heb ik aangenomen $S = 932''.58$; dit is de waarde die NEWCOMB in zijn laatste groote werk over sterbedekkingen aangenomen heeft; ik heb deze waarde aangenomen, daar het mij toescheen dat de straal dien men bij sterbedekkingen gebruiken moet dezelfde zal zijn als de gemiddelde straal van het zeer scherpe profiel van de maan, dat zich op de heldere zonneschijf afteekende.

Bij de berekening van de parallaxe heb ik de aardafplatting gelijk $\frac{1}{298.2}$ genomen, zoowel voor de reductie op geocentrische breedte en voor den radiusvector van de plaats van waarneming als voor de constante van de sinus-parallaxis; ik heb derhalve een correctie $+0''.40$ aangebracht aan de N. A. waarde en dus voor de constante gebruikt 3422″.47 (zie NEWCOMB, Astr. Pap. IX 1 pg. 44.) De waarneming is geschied in den stand van het instrument: Arm West; afgelezen is C. A. Om nu deze declinatie te herleiden op het gemiddelde van de twee cirkels en de vier standen van het instrument (objectief en oculair kunnen verwisseld en het instrument omgelegd worden) moet volgens hier verrichtte onderzoekingen aan deze declinatie eene correctie $+0''.11$ worden aangebracht; verder moet om deze gereduceerde declinatie te herleiden op het systeem van AUWERS een correctie $-0''.16$, om haar te herleiden op het systeem van NEWCOMB een correctie $-0''.04$ worden aangebracht.

Ik geef in de volgende tabel de waarnemingen en hun reductie; de eerste kolom geeft aan of het prisma gebruikt is of niet; de tweede bevat den uurhoek waarbij de waarneming verricht is; de

[1]) Uit een voorloopige beschouwing van de laatste resultaten voor de poolvariatie in voortzetting van zijne mededeeling in deze verslagen van het jaar 1911 vond Dr. ZWIERS $\Delta\varphi = +0''.14$.

derde het midden der 4 microscopen voor de maan; de vierde hetzelfde voor het nadir; de vijfde kolom geeft de som van de correcties voor deelfouten, run, buiging, reductie op den meridiaan, randongelijkheden, afstand der horizontale draden en draadvorm en -helling; de zesde de aangebrachte refractie; de zevende den aldus afgeleiden zenithsafstand van den rand en ten slotte de achtste de geocentrische declinatie van het middelpunt van de maan.

	t	Maansrand	Nadir	Corr.	Refr.	Zenithsafst. rand	Declinatie middelp.
z.pr.	—74 s	140° 17′ 57″ 28	0° 7′ 41″ 56	—8″ 02	47″ 15	39° 50′ 39″ 45	+13° 12′35″52
m.pr.	+14	17′ 21″ 48	„	+4″ 42	47″ 16	51 2″ 82	12′12″45
z.pr.	+91	17′ 14″ 50	„	—9″ 80	47″ 17	51 24″ 03	11′51″51

Reduceert men de beide uiterste declinaties op het tijdstip van de middelste, dan komt er: $\delta = +\ 13°\ 12'\ 12''.39$

12 .45

11 .80

De laatste instelling is zeer dicht bij den rand van het gezichtsveld geschied en heeft daarom geringer gewicht. Het midden nemend van de drie met de gewichten 1, 1, ½ vindt men $\delta = +\ 13°\ 12'\ 12''30$; dit reduceerend op het gemiddelde van de beide cirkels en de vier instrumentstanden vindt men $\delta = +\ 13°\ 12'\ 12''.41$; tenslotte vindt men voor de declinatie:

gereduceerd op systeem Auwers: $\delta = +\ 13°\ 12'\ 12''.25$ } Waarn.tijd
„ „ „ Newcomb: $\delta = +\ 13°\ 12'\ 12''.37$ } $23^{u}45^{m}9^{s}.4$ M.T. Greenw.

De vergelijking met den Nautical Almanac geeft:

Waarneming— Berekening: systeem Auwers: — 3″.58

„ Newcomb: — 3″.46.

II. Overgang van Mercurius voorbij de Zon op 7 November 1914.

Ik heb met den grooten refractor (opening 266 mM.) de tijden van in- en uitwendig contact waargenomen. Bij de beide eerste contacten was de lucht bewolkt, zoodat ik alleen de beide laatste heb kunnen waarnemen. De gebruikte vergrooting was ongeveer 170 maal. Als tijdstip van inwendig contact heb ik het doorbreken van den lichtdraad beschouwd.

De waargenomen tijden zijn:

laatste inwendig contact: $2^u\ 6^m\ 24^s.8$ M.T. Greenwich

„ uitwendig „ : 2 8 43 „ „

Vergelijking met den Nautical Almanac geeft als verschil berekening—waarneming:

laatste inwendig contact $+16^s.7$

„ uitwendig „ $+11^s$.

Leiden, April 1915.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer S. WOLFF een mededeeling aan over: „*De Allotropie van Natrium.*" I.

1. Eenigen tijd geleden[1]) hebben ERNST COHEN en G. DE BRUIN aan de hand der bepalingen der ware specifieke warmte van natrium, door EZER GRIFFITHS uitgevoerd, aangetoond, dat dit metaal allotropie vertoont en dat de tot dusverre onder dien naam bekende stof een metastabiel systeem is tengevolge van de gelijktijdige aanwezigheid van α- en β-natrium.

Voorloopige bepalingen van EZER GRIFFITHS[2]) hadden geleerd, dat de dichtheden der beide modifikaties bij dezelfde temperatuur verschillen, en dat dit verschil van de orde 1 op 7000 is. De vorm, die door „abschrecken" ontstaat, heeft cet. par. het grootste specifiek volume.

Het hier te beschrijven onderzoek stelt zich ten doel de stabiliteitsgrenzen der beide vormen nader vast te leggen, m.a.w. te onderzoeken, of men hier met een geval van enantiotropie[3]) of monotropie te doen heeft.

2. Niettegenstaande de volumeverandering, die bij den overgang van α-natrium in den β-vorm plaats grijpt, volgens GRIFFITHS gering is, leidt, gelijk uit het volgende zal blijken, het dilatometrisch onderzoek toch tot het doel. Daarvoor is echter noodig, dat bepaalde voorzorgsmaatregelen worden genomen, die nauwkeurige metingen met den dilatometer mogelijk maken.

Die voorzorgen zijn:

a. Men werke met een instrument, dat een grooten inhoud heeft. (Wij hebben van een dilatometer van 380 cc. gebruik gemaakt).

---

[1]) Verslagen **23**, 896 (1915).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **89**, (A) 561 (1914).

[3]) In de mededeeling Versl. **23**, 896 (1915) was de meening uitgesproken, dat er tusschen 80° en 90° een overgangspunt zou liggen.

b. De kapillair zij niet te wijd. (Lumen onzer kapillair 1.2 mm.).
c. Men gebruike zoo weinig mogelijk vloeistof (petroleum) in den dilatometer.
d. De temperatuur, bij welke de aflezingen geschieden, worde binnen enkele duizendsten graden konstant gehouden.

3. Het vullen van den dilatometer eischt bizondere zorg; de gang van zaken was de volgende: Het metaal, (natrium in staven van Kahlbaum-Berlin; zie over de zuiverheid §§ 6 en 8) wordt in een kolf *O* (Jena-glas) met ronden bodem (Fig. 1) onder petroleum gesmolten, nadat het op nader te beschrijven wijze (zie § 5) is voorbereid. De behandeling, die de petroleum heeft ondergaan, zal zoo aanstonds worden beschreven (zie § 4).

De kolf bevindt zich in een oliebad *RR*, dat op 130° wordt gehouden. Men voegt zoolang natrium toe, totdat ongeveer 400 cc. gesmolten metaal in *O* aanwezig zijn[1]).

In hetzelfde oliebad plaatst men den dilatometer *G*, die geheel, tot aan het punt *L*, met geprepareerde petroleum (§ 4) is gevuld. De kolf *O* en de dilatometer *G* zijn verbonden door de buis *PLH*; zij loopt in den dilatometer in een punt uit.

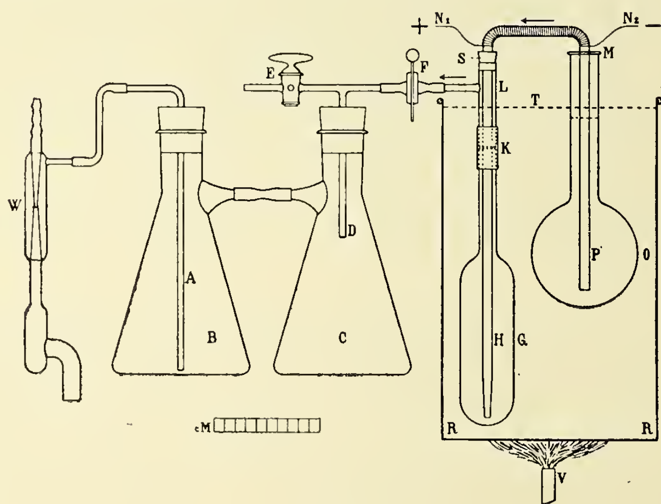


Fig. 1.

Op den hals van den dilatometer wordt met behulp van een caoutchoucbuis *K* het glazen stuk *L* bevestigd, dat een zijbuis draagt,

[1]) Mochten zich onder de petroleum, gelijk zulks meestal geschiedt, bollen hebben gevormd, die niet gemakkelijk samenvloeien, dan late men het metaal langzaam stollen: bij het vastworden vereenigen de metaalbollen zich gemakkelijk, indien men voorzichtig in de massa roert.

die met de zuigflesschen C en B in verbinding staat. F is een klemkraan, S een gummi-stop, die de buis PLH doorlaat.

De kolf O blijft bij M open. N_1N_2 is een manganindraad, die met een akkumulatorenbatterij van 5 of 6 cellen wordt verbonden. In den stroomloop schakelt men een weerstand met schuifkontakt, dat regeling der stroomsterkte mogelijk maakt, benevens een ampèremeter. De draad N_1N_2 heeft ten doel het gedeelte der buis PLH, dat buiten het bad steekt, boven de smelttemperatuur van het natrium te verhitten, ten einde stolling van het vloeibare metaal te beletten, als het van O naar G stroomt. De draad is door asbestpapier van den glaswand der buis gescheiden en eveneens met zulk papier omwikkeld, ten einde te sterk warmteverlies te voorkomen. Is het bad op 130° verhit en het metaal in O geheel gesmolten, dan wordt de kraan E gesloten. Men schakelt de akkumulatoren in en brengt de waterstraalluchtpomp W in werking. Zoodra de buis M voldoende warm geworden is, opent men de klemkraan F voorzichtig. Het vloeibare metaal stroomt dan in den dilatometer en dringt de daarin aanwezige petroleum voor zich uit, die in de flesch C vloeit.

Zoodra het metaal F bereikt (de dilatometer is dan geheel met metaal gevuld) stolt het, daar de zijbuis koud is. De zuiging houdt dus automatisch op. [1]) Men maakt nu de stop S los en tilt de buis PLH uit den dilatometer. Daarbij daalt het gesmolten metaal in den hals en blijft steeds bedekt met een laagje petroleum, dat het tegen oxydatie beschut.

Nadat het metaal is gestold (daarbij treedt eene volumevermindering van ± 2.5 procent in) wordt de kapillair aan den dilatometer gesmolten en is deze, na aanvulling met petroleum (aan de luchtpomp) tot gebruik gereed. Opgemerkt worde, dat na het bijvullen slechts enkele cc. petroleum in den dilatometer aanwezig waren.

4. De bij ons onderzoek gebruikte petroleum werd als volgt voorbehandeld: Nadat zij gedurende 24 uren met metallisch natrium op 100° was verwarmd, werd zij, in aanraking met het metaal gefraktioneerd. Het gedeelte, dat beneden 175° overging, werd verwijderd, het overblijvend gedeelte boven natrium bewaard en voor het onderzoek gebruikt.

5. Ten einde het natrium vrij van oxyde te krijgen, volge men den weg, beschreven door v. Rossen Hoogendijk v. Bleiswijk. [2])

[1]) Mocht er vloeibaar metaal nastroomen, dan verzamelt dit zich onder de petroleum, die reeds in de flesch C aanwezig is.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 152 (1912).

Men brengt het metaal in den toestand, waarin het geleverd is, in kleine stukjes in benzol, waaraan voorzichtig, druppelsgewijs, amylalkohol wordt toegevoegd. Nadat het natrium geheel blank is geworden, brengt men het snel onder de petroleum, die als boven beschreven, is voorbereid.

6. In 10 gram van ons materiaal konden verontreinigingen niet worden aangetoond.

7. Als (elektrischen) thermostaat hebben wij de inrichting gebruikt, die door ERNST COHEN en HELDERMAN bij hun onderzoek over het kadmium uitvoerig is beschreven [1]); zij stelde ons in staat de temperatuur, bij welke de aflezing van den meniskus geschiedde, op 1 à 2 duizendsten graad konstant te houden. Alle thermometers waren vergeleken met twee instrumenten, die door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin waren geijkt.

8. Alvorens tot de beschrijving der metingen over te gaan, worde hier een enkel woord gezegd over het smeltpunt van het gebruikte natrium.

Gelijk bekend is, vertoonen metalen, zelfs indien zij zuiver zijn, een smeltinterval. Dit laat zich hier zeer scherp langs dilatometrischen weg bepalen, daar de smelting met groote volumetoeneming (2.5 %) gepaard gaat.

Terwijl bij 97°.12 de stand van den meniskus gedurende 17 uren konstant bleef, trad bij 97°.22 sterke uitzetting in.

Het beginstolpunt van het volledig gesmolten metaal werd als volgt bepaald: In een wijde glazen buis brachten wij 25 cc. natrium onder petroleum en brachten in de buis een thermometer van BECKMANN (in $^1/_{100}{}^\circ$ verdeeld), zoomede een glazen, ringvormigen roerder. Het geheel werd in een grooten oliethermostaat geplaatst, welks temperatuur langs elektrischen weg op enkele duizendsten graden konstant werd gehouden. De temperatuur was 97°.10.

Men verwarmt de buis met inhoud op 99° en plaatst haar in den thermostaat. Toen de thermometer van BECKMANN 97°.10 aanwees, werd sterk geroerd. De temperatuur steeg op 97°.51 en bleef geruimen tijd konstant. De proef werd herhaald met eene onderkoeling van 0°.7 en leverde wederom 97°.51. Het beginstolpunt is dus 97°.51, terwijl het smeltinterval zich over 0°.3 uitstrekt.

9. Daar de volumeveranderingen, die bij dit onderzoek een rol

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 409 (1914).

spelen, gering zijn en bij het „Abschrecken" van het metaal, waarvan zoo aanstonds sprake zal zijn, ook het glas van den dilatometer aan een plotselinge, sterke temperatuursverandering (ongeveer 100°) wordt blootgesteld, was het van groot gewicht allereerst vast te stellen, dat thermische nawerking van het glas niet plaats heeft.

Te dien einde werd de te gebruiken dilatometer geheel met petroleum gevuld en in den thermostaat gedurende eenige uren op 95°.00 gehouden. Nadat de stand van den meniskus was genoteerd (358.0) werd het instrument plotseling in petroleum gedompeld, die met behulp van stukken vast kooldioxyde op ongeveer —20° was afgekoeld. Nadat de dilatometer gedurende een half uur in die vloeistof had gestaan, werd hij weer in den thermostaat op 95°.00 gehouden: de meniskus bereikte na twee uren den vroegeren stand (358.0). Vierentwintig uur later was de stand onveranderd gebleven (358.0). *Thermische nawerking is dus niet aanwezig.*

10. Het instrument werd thans op de boven (§ 3) beschreven wijze met vloeibaar natrium en enkele cc. petroleum gevuld. Daarna liet men het geheel in den thermostaat zéér langzaam tot 15° afkoelen zoodat het metaal in den α-vorm kon overgaan.

Na deze behandeling werden de volgende resultaten (Tabel I) verkregen:

TABEL I.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Stijging v. d. meniskus in mm.
50°	$3\frac{1}{3}$	0
68.5	16	0
90.0	19	0
96.0	22	0

Bij 97°,3 had er smelting plaats, die met enorme uitzetting gepaard gaat.

11. Ten einde het metaal geheel tot smelting te brengen, werd de dilatometer op 100° verwarmd en nadat volumeverandering niet meer plaats vond, in petroleum bij 0° „abgeschreckt".

De waarnemingen, met het „abgeschreckte" natrium uitgevoerd, zijn in tabel II samengevat.

TABEL II.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Stijging van den meniskus in mm.
45°.2	22	0
70.0	31	0
90.0	48	0
96.02	24	— 1
96.02	72	— 3
96.02	144	— 6
96.02	240	—10

Bij 97°.22 was het smelten reeds ingetreden.

12. De metingen, in Tabel I en II weergegeven, wijzen er op, in verband met GRIFFITHS' mededeeling, dat de β-vorm cet. par. een grooter specifiek volume heeft dan de α-vorm, dat wij met monotropie te doen hebben.

13. Dat men niet bij 94° een overgangspunt is gepasseerd, kan worden bewezen door aan te toonen, dat de snelheid van omzetting bij hooger temperatuur niet steeds toeneemt, gelijk zulks boven een overgangspunt het geval is, maar dat er een maxima snelheid bestaat. Deze kan ook bij monotrope omzettingen voorkomen, zooals b.v. bij β-bibroompropionzuur [1]) is gevonden; dan vormt dit feit een aanwijzing, dat het niet bereikte overgangspunt in de nabijheid der smelttemperatuur ligt.

14. Dat wij ook hier in een dergelijk geval verkeeren, bewijst de volgende proef: het natrium werd in den dilatometer gesmolten en „abgeschreckt". Vervolgens werd de omzettingssnelheid (β-natrium → α-natrium) bij verschillende temperaturen gemeten. (Waarnemingstijd 48 uren).

De omzettingssnelheid bleek te zijn:

Bij	94°.4	3
	95°.4	4
	97°.1	2.

Er werd dus inderdaad (bij 95°.4, d. i. bijna 2 graden beneden het smeltpunt) een maximale snelheid gekonstateerd.

[1]) O. LEHMANN, Molekularphysik 1, 197. Leipzig 1888.

15. Is door het in § 14 meegedeelde het bestaan van pseudo-monotropie buitengesloten, wij kunnen nog een schrede verder doen en op grond van het reeds meegedeelde en de nader te beschrijven verschijnsels tot het bestaan van monotropie besluiten.

16. Die verschijnsels zijn de volgende: Nadat het natrium door *langzame* afkoeling in den α-vorm was overgegaan, bracht men den dilatometer op 97°.22, een temperatuur bij welke smelting juist begon. (Bij 97°.12 heeft smelting nog niet plaats!) Tabel III bevat de waarnemingen.

TABEL III.

Temperatuur 97°.22 (= 5.°998 op den thermometer v. BECKMANN).

Temperatuur o. d. therm. van BECKMANN	Tijd in minuten	Stand van den meniskus in mm.
5°.998	0	268
5.998	16	274
5.998	51	279
5.998	83	284½

Nadat het metaal geheel gesmolten en „abgeschreckt" was geworden, en de dilatometer dus den β-vorm bevatte, werd het geheel weder op dezelfde temperatuur (97°.22) gebracht. Tabel IV geeft de waarnemingen weer, die thans werden uitgevoerd.

TABEL IV.

Temperatuur 97°.22 (= 5°.998 op den thermometer v. BECKMANN).

Temperatuur o. d. therm. van BECKMANN	Tijd in minuten	Stand van den meniskus in mm.
5°.998	0	266 [1])
5.998	5	275
5.998	31	309
5.998	51	326
5.998	76	344

[1]) Ten einde hetzelfde gedeelte der kapillair v. d. dilatometer te gebruiken, werd de meniskus op hetzelfde punt gebracht, als bij de proeven van Tabel III.

17. Uit deze Tabellen blijkt, dat de snelheid van smelting cet. par. bij dezelfde temperatuur voor het β-natrium grooter is dan voor de α-modifikatie. Hieruit volgt, dat de hoeveelheid warmte, noodig om 1 gram vast β-natrium in den gesmolten toestand te doen overgaan, geringer is dan die, welke voor dat doel aan dezelfde hoeveelheid α-natrium moet worden toegevoerd. Wij mogen daaruit besluiten, dat de overgang β-natrium $\rightarrow$ α-natrium onder warmte-*ontwikkeling* plaats heeft. Het feit, dat die overgangswarmte positief is, bewijst,[1]) dat *indien* er een overgangspunt bestaat, dit alleen in de richting der hoogere temperaturen naar het smeltpunt toe moet worden gezocht. De feiten, in § 14 beschreven, bewijzen, dat zulk een overgangspunt niet bestaat en hieruit volgt, dat natrium monotroop is.

18. Ten slotte worde er op gewezen, dat HAGEN,[2]) die den uitzettingskoëfficiënt van natrium tusschen 0° en het smeltpunt langs dilatometrischen weg heeft bepaald, de hier beschreven verschijnsels niet heeft kunnen waarnemen, doordien de hoeveelheid metaal (± 40 gr.), die hij heeft gebruikt, een veel te geringe is geweest. Dat de door hem bepaalde waarde van die physische konstante een geheel toevallige is, en voor de zuivere α- en β-modifikatie opnieuw dient te worden vastgesteld, ligt voor de hand, daar hij met een ongedefinieerd, metastabiel systeem heeft gewerkt, waarin beide modifikaties in onbekende hoeveelheden aanwezig zijn geweest.

Dr. H. R. KRUYT, dien wij menige belangrijke opmerking verschuldigd zijn, brengen wij ook op deze plaats onzen dank.

Utrecht, April 1915. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS en S. C. BOKHORST een mededeeling aan: „*Over spanningslijnen van het stelsel fosfor*". IV.

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

1. *Nieuwe dampspanningsbepalingen van den vloeibaren witten fosfor.*

In de eerste mededeeling van dezen titel[3]) werd o.a. de dampspanningslijn van den vloeibaren witten fosfor besproken. Deze lijn, die door ons volgens de statistische en dynamische methode was

[1]) Verg. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 1, 178; Braunschweig 1901.

[2]) Wied. Ann. **19**, 436 (1883).

[3]) Kon. Akad. v. Wet. **22**, 1145 (1914).

bepaald tot 336°, had een zoodanig verloop, dat zij niet kon worden opgevat als de metastabiele verlenging van de dampspanningslijn van den vloeibaren violetten fosfor.

Nu bleek, dat dit resultaat vooral daaraan moest worden toegeschreven, dat de dampspanning boven 325° abnormaal sterk met de temperatuur toenam.

Deze omstandigheid gecombineerd met het feit, dat bij de dampspanningsbepaling steeds zoo snel mogelijk werd opgewarmd om te voorkomen, dat alle witte fosfor zich had omgezet, voordat tot de bepaling kon worden overgegaan, deed het vermoeden rijzen, dat de uitkomsten bij deze hooge temperaturen foutief zouden kunnen zijn door een zelfverhitting van de massa tengevolge van de omzetting:


witte P → violette P + α Cal.

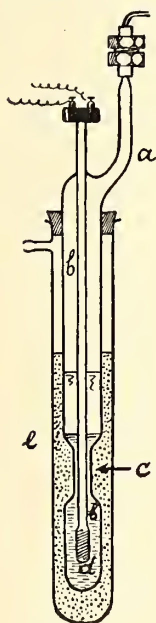


Fig. 1.

Daar deze omzetting met een tamelijk groote warmteontwikkeling gepaard gaat (4.4 Kal. bij de gewone temp.) en de snelheid van deze reactie boven 325° reeds vrij groot is, zou het mogelijk zijn, dat de temperatuur van den fosfor hooger was geweest dan die van het omgevende bad, terwijl aangenomen was dat binnen en buiten den toestel steeds dezelfde temperatuur heerschte.

Om deze mogelijke fout te vermijden, moest dus niet de temperatuur van het bad, maar die van den fosfor worden gemeten.

Daartoe werd bij toepassing van de dynamische methode volgens SMITH [1]) het buisje van het thermo-element in het dampspanningsapparaatje ingesmolten, zoodat steeds de temperatuur van den fosfor werd bepaald.

Later, toen gebleken was, dat door het contact met stearine het kookpunt van den fosfor absoluut niet wordt beïnvloed, werd het apparaat gebruikt, dat in fig. 1 is weergegeven. In de bij *c* ingesnoerde binnenbuis *a* is een weerstandsthermometer gesmolten, die tot in de onderste verwijding reikt. Deze binnenbuis wordt tot boven de vernauwing met zuiveren witten fosfor gevuld, die daarop door een laag stearine wordt afgesloten. Dit geschiedt alles in het luchtledige. In den buitenmantel *e* wordt eveneens stearine gebracht, die onder verschillende drukkingen wordt verhit.

Evenals bij de andere apparaten wordt ook nu weer de temperatuur bepaald, waarbij de fosfor onder een bepaalden druk begint te

[1]) Americ. Chem. Soc. **32**, 897 (1910).

koken. Deze methode heeft dit voor, dat zonder eenig bezwaar met grootere hoeveelheden kan worden gewerkt, en de temperatuur zéér nauwkeurig en snel wordt aangegeven.

Volgens deze beide verbeterde methoden werd nu het volgende gevonden:

Temp.	Druk in atm.
331.8°	2.47
332.9°	2.61
342.0	2.95
355.7	3.88

2. *De dampspanningsformule voor den vloeibaren fosfor.*

Wanneer wij met de hierboven vermelde resultaten onze vroegere metingen tot 300° aanvullen, krijgen wij het volgende:

P in atm.	t	$Tln\ p$	P in atm.	t	$Tln\ p$
0.04	169.0	—1423	0.69	261.4	— 198
0.07	181.3	—1208	0.74	265.5	— 162
0.09	185.5	—1104	1.00	280.5	— 0
0.18	206.9	— 823	1.38	298.6	+ 185
0.20	210.0	— 777	2.47	331.8	+ 547
0.32	229.8	— 573	2.61	332.9	+ 582
0.42	237.9	— 443	2.95	342.0	+ 665
0.54	252.0	— 323	3.88	355.7	+ 852

Dat nu de laatste vier punten zeer goed bij de overige aansluiten, volgt het best uit de volgende grafische voorstelling (Fig. 2), waarin door de lijn ab de grootheid $T\,ln\,p$ als functie van T is voorgesteld. Wij zien hieruit, dat de verschillende punten een bijna rechte lijn opleveren, die uiterst weinig concaaf t. o. v. de temperatuur-as loopt. Hiermede was dus bewezen, dat de vorige bepalingen door zelfverhitting van den zich omzettenden witten fosfor foutief waren.

Geven wij nu in dezelfde teekening ook voor den vloeibaren

violetten fosfor $T ln p$ als functie van T aan, dan krijgen wij de reeds vroeger besproken rechte lijn cd.

De beschouwing van deze twee lijnen ab en cd wekt onmiddellijk de overtuiging, dat zij bij elkaar behooren, d. w. z. twee stukken

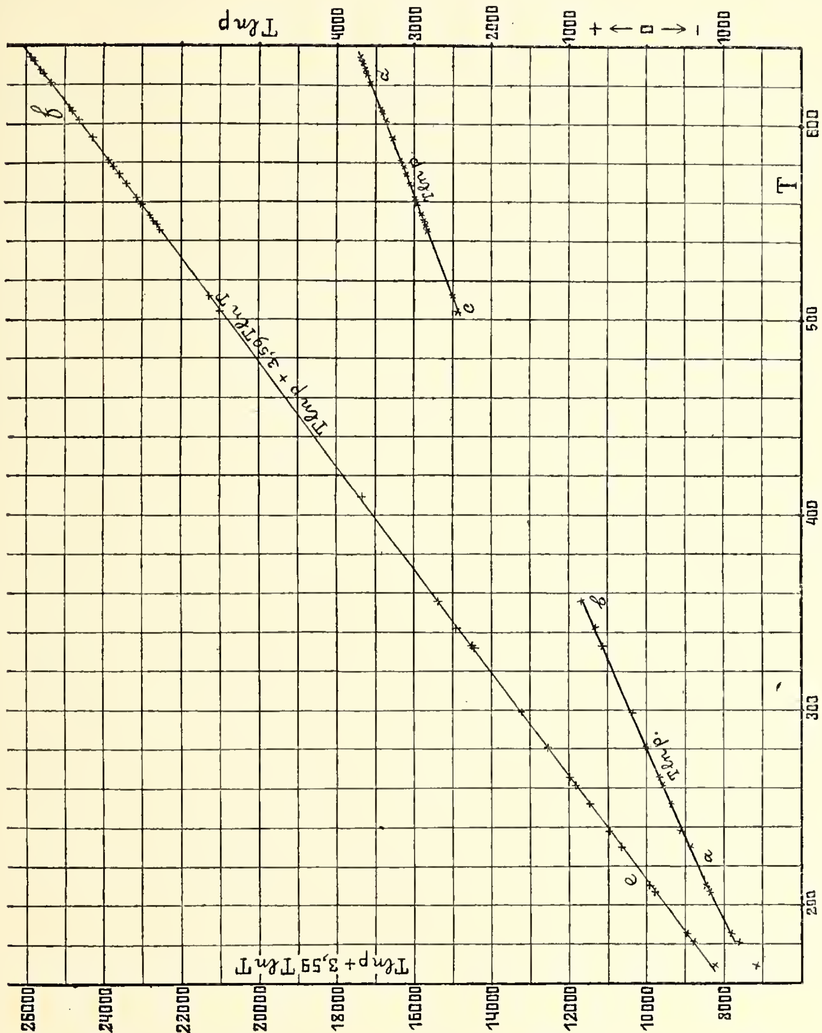


Fig. 2.

van een en dezelfde kromme zijn, waarvan het tusschenstuk hier niet kan worden gerealiseerd.

Hieruit volgt dan, dat het tweede stuk cd in werkelijkheid niet volkomen recht kan zijn, evenmin als het eerste stuk ab, en dat er een rationeele formule te vinden moet zijn, door middel waarvan beide stukken met voldoende nauwkeurigheid worden weergegeven.

Om nu deze formule te vinden is de volgende weg ingeslagen.

De lijn, die $T ln p$ als functie van T voor den vloeibaren witten fosfor voorstelt, is slechts zeer weinig gekromd. Neemt men nu een

oogenblik aan, dat deze lijn recht is, dan kan men zooals vroeger reeds werd aangetoond. door middel van twee punten, bij toepassing van de betrekkingen

$$T_1 \, lnp_1 = -\frac{Q}{R} + CT_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en

$$T_2 \, lnp_2 = -\frac{Q}{R} + CT_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

de konstante C vinden. Substitueert men dan vervolgens deze waarde in een van bovenstaande vergelijkingen, dan volgt daaruit de waarde voor Q, die de mol. verdampingswarmte aangeeft.

Doet men dit, dan vindt men $Q = 12.17$ Kg. Cal., terwijl voor de mol. verdampingswarmte van den vloeibaren violetten fosfor 9.96 Kg. Cal. gevonden was. Deze laatste uitkomst werd verkregen op dezelfde wijze, als hier de Q voor den vloeibaren witten fosfor is berekend n.l. onder de aanname, dat Q geen temperatuursfunctie is.

Nu is dit blijkbaar wel het geval, want $Tlnp$ als functie van T voorgesteld is geen volkomen rechte lijn.

Wij kunnen nu bij benadering aannemen, dat 12.17 Kg. Cal. de gemiddelde waarde van de verdampingswarmte van den vloeibaren witten fosfor is, in het temperatuurtraject van 160° tot 360°, en dat deze verdampingswarmte dus ongeveer overeen zal komen met de gemiddelde temperatuur van 260°. Zoo kunnen wij eveneens de waarde van 9.96 Kg. Cal. opvatten, als de gemiddelde verdampingswarmte van den vloeibaren violetten fosfor over het temperatuurtraject van 512° tot 630°, zoodat deze verdampingswarmte ongeveer zal gelden voor de gemiddelde temperatuur van 571°. Wij komen zoodoende tot het resultaat, dat de verdampingswarmte van 260° tot 571° afneemt met 2210 gr. Cal., zoodat bij grove benadering

$$\frac{dQ}{dT} = -7{,}106 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Gaan wij nu uit van de verg.

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

en schrijven wij

$$Q_T = Q_o + a\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

dan vindt men bij integratie

$$lnp = -\frac{Q_o}{RT} + \frac{a}{R} ln\, T + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

en daar nu volgens (6)

$$\frac{d\,Q_T}{d\,T} = a$$

kunnen wij voor a de in (4) aangegeven waarde substitueeren. Vergelijking (7) wordt dan

$$lnp = -\frac{Q_o}{RT} - 3.59\,ln\,T + C\ ^{1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Om te zien of deze formule voldeed, werd de volgende grafische methode toegepast: Schrijven wij vergelijking (8) als volgt:

$$Tlnp + 3.59\,Tln\,T = -\frac{Q_o}{R} + C\,T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

dan zien wij onmiddellijk, dat, wanneer deze betrekking voldoet, ($Tlnp + 3.59\ Tln\ T$) voorgesteld als functie van T een rechte lijn zal moeten opleveren.

Zooals uit fig. 2 blijkt liggen de zoo verkregen punten inderdaad op een rechte lijn ef, zoodat hiermede bewezen is, dat de betrekking (6) de verandering van de verdampingswarmte met de temperatuur met voldoende nauwkeurigheid weergeeft.

Bij een buitengewoon snelle opwarming, waarbij het resultaat natuurlijk minder nauwkeurig was, werd bij 409°.3 een druk van 7.36 atm. waargenomen, waaruit voor $T\,ln\,p$ de waarde 1362 volgt. Deze waarde is, volgens de zooeven besproken lijn iets te laag; dit bewijst, dat de damp t. o. v. den witten vloeibaren fosfor niet meer volkomen verzadigd was, hetgeen ons absoluut niet bevreemdt.

Door middel van de lineaire betrekking (9) laat zich nu weer op de volgende wijze gemakkelijk de konstante C vinden uit de waarde, die het eerste lid bij twee verschillende temperaturen bezit.

$$T_1\,lnp_1 + 3.59\ T_1\,ln\ T_1 = -\frac{Q_o}{R} + C\ T_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$T_2\,lnp_2 + 3.59\ T_2\,ln\ T_2 = -\frac{Q_o}{R} + C\ T_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

waaruit volgt dat

$$C = \frac{(T_2lnp_1 + 3.59T_2lnT_2) - (T_1lnp_2 + 3.59T_1lnT_1)}{T_2 - T_1} = tg\alpha. \quad . \ (12)$$

Op deze wijze vindt men **C = 37.62**.

Substitueeren wij deze waarde in (9) dan krijgen wij

$$T\,ln\,p + 3.59\ T\,ln\ T = -\frac{Q_0}{R} + 37.62\ T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

---

[1]) We willen hier terloops opmerken, dat men inplaats van 3.59 even goed 3 of 4 zou kunnen nemen, want de weg, waarlangs wij tot deze waarde gekomen zijn, is een grove benadering.

3. *Berekening van Q_0 en van de dampspanning.*

Door middel van deze betrekking kunnen wij nu uit de verschillende waarnemingen de waarde van $\frac{Q_0}{R}$ berekenen.

Het resultaat van deze berekening is in de volgende tabel weergegeven. (p. 1401).

In de vijfde kolom vindt men de gevonden waarden voor $\frac{Q_0}{R}$, die tot gemiddelde geven het getal 8257, waaruit volgt, dat $Q_0 = 16{,}35$ Kgr. Cal.

In de zesde kolom is aangegeven de afwijking, die de verschillende waarden van $\frac{Q_0}{R}$ van het gemiddelde 8257 vertoonen, en daaruit blijkt, dat deze betrekkelijk klein zijn, en nu eens het positieve en dan weer het negatieve teeken bezitten.

Substitueert men deze waarde voor $\frac{Q_0}{R}$ in verg. (13), dan krijgt men

$$Tlnp + 3.59\ Tln\ T = 37.62\ T - 8257 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

door middel waarvan wij nu voor de verschillende waarnemingstemperaturen de drukkingen kunnen berekenen.

Het resultaat van deze berekening vindt men in kolom 7.

Deze berekende drukkingen komen over het algemeen zoo mooi met de waargenomene overeen, als men dit onder de gegeven omstandigheden slechts wenschen kan. De laatste kolom, die het verschil tusschen berekenden, en waargenomen druk aangeeft, bewijst dit ten duidelijkste. Het spreekt vanzelf, dat men dit verschil niet op zich-

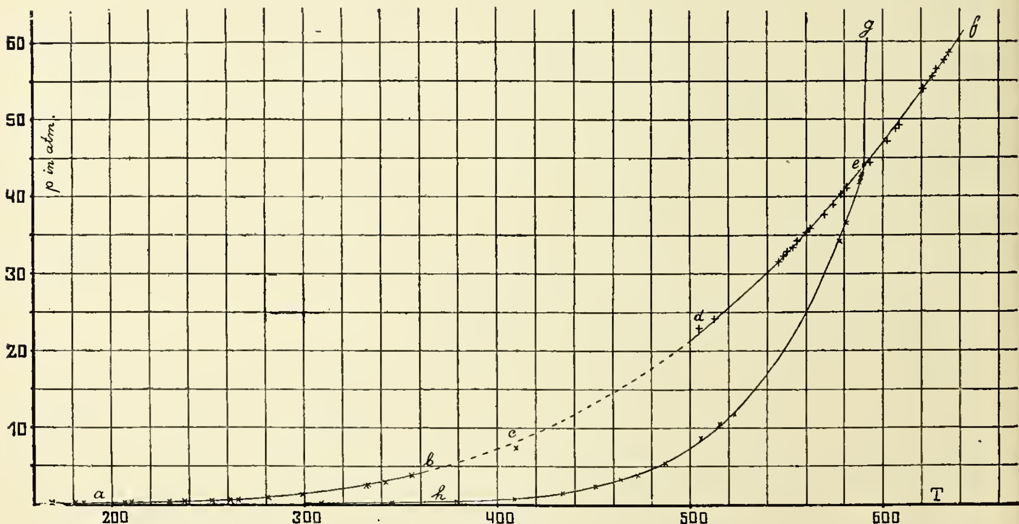


Fig. 3.

p in atm.	t	$T \ln p$	$T \ln p + 3.59\, T \ln T$	$\frac{Q_0}{R}$	$\Delta \frac{Q_0}{R}$	Ber. p in atm.	Δp
0.04	169.0	— 1423	8242	8386	+ 129	0.05	+ 0.01
0.07	181.3	— 1208	8771	8320	+ 63	0.08	+ 0.01
0.09	185.5	— 1104	8982	8267	+ 10	0.09	0.00
0.18	206.9	— 823	9814	8240	— 17	0.17	— 0.01
0.20	210.0	— 777	9939	8232	— 25	0.19	— 0.01
0.32	229.8	— 573	10655	8261	+ 4	0.32	0.00
0.42	237.9	— 443	10995	8225	— 32	0.40	— 0.02
0.54	252.0	— 323	11482	8268	+ 11	0.55	+ 0.01
0.69	261.4	— 198	11852	8252	— 5	0.68	— 0.01
0.74	265.5	— 162	11995	8263	+ 6	0.75	+ 0.01
1	280.5	0	12554	8269	+ 12	1.02	+ 0.02
1.38	298.6	+ 185	13212	8288	+ 31	1.46	+ 0.08
2.47	331.8	547	14453	8300	+ 43	2.65	+ 0.18
2.61	332.9	582	14518	8276	+ 19	2.70	+ 0.09
2.95	342.0	665	14943	8294	+ 37	3.13	+ 0.18
3.88	355.7	852	15395	8257	0	3.88	0.00
....	....	......	......	....	.....	....	......
(7.36	409.3	1362	17346	8322	+ 65	8.10)	
....	....	......	......	....	.....	....	......
23.2	504	2443	21007	8224	— 33	22.2	— 1.0
24.3	512	2504	21288	8244	— 13	23.9	— 0.4
31.9	545.5	2834	22543	8247	— 10	31.6	— 0.3
32.4	548	2855	22633	8253	— 4	32.2	— 0.2
33.0	550	2878	22712	8249	— 8	32.7	— 0.3
33.6	553	2903	22820	8254	— 3	33.5	— 0.1
34.5	555.5	2934	22920	8248	— 9	34.2	— 0.3
35.4	559	2967	23050	8250	— 7	35.1	— 0.3
35.5	560	2973	23083	8254	— 3	35.4	— 0.1
35.9	562	2990	23156	8257	0	35.9	0.0
37.6	569	3054	23414	8268	+ 5	37.8	+ 0.2
38.8	574	3099	23598	8266	+ 9	39.2	+ 0.4
40.3	578	3146	23756	8259	+ 2	40.4	+ 0.1
41.1	581	3173	23867	8261	+ 4	41.3	+ 0.2
44.2	593	3281	24309	8270	+ 13	44.9	+ 0.7
47.0	602	3369	24648	8270	+ 13	47.7	+ 0.7
48.6	606.5	3416	24821	8266	+ 9	49.1	+ 0.5
49.0	608	3429	24876	8268	+ 11	49.6	+ 0.6
53.9	621	3564	25374	8258	+ 1	53.9	0.0
55.6	625.5	3610	25546	8256	— 1	55.5	— 0.1
56.5	627.5	3633	25625	8252	— 5	56.2	— 0.3
57.7	632	3670	25788	8258	+ 1	57.8	+ 0.1
58.6	634	3692	25866	8256	— 1	58.5	— 0.1

zelf moet beschouwen, doch in verband met de absolute waarde, die men in de eerste of in de zesde kolom vindt. In Fig. 3 is behalve de dampspanningslijn van den violetten fosfor ook die voor den vloeibaren fosfor aangegeven, waarin men ziet hoe de waargenomen dampspanningen liggen op de lijn, die volgens de formule (14) is getrokken.

4. *Gevolgtrekkingen.*

Het resultaat van dit onderzoek is daarom zoo belangrijk, omdat men tot heden niet wist of er verband bestond tusschen den vloeibaren witten, en den vloeibaren violetten fosfor. BAKHUIS ROOZEBOOM[1]) wees op de mogelijkheid, dat de vloeibare witte fosfor als onderkoelde vloeibare violette fosfor moest worden opgevat, doch hij gaf tevens te kennen, dat het ook zeer goed zou kunnen zijn, dat de fosfor geheel overeen kwam met het Cyaan, en dat de dampspanningslijn van den vloeibaren witten fosfor beneden het smeltpunt van den violetten vorm in een kritisch punt eindigde.

Om drieëerlei redenen meenden wij tot voor korten tijd, dat deze laatste onderstelling van BAKHUIS ROOZEBOOM de juiste zou zijn. Ten eerste wees de vroeger gevonden gedaante van de dampspanningslijn van den vloeibaren witten fosfor erop, dat deze lijn niet het verlengde kon zijn van die van den vloeibaren violetten. In de tweede plaats liet zich uit de bepalingen van ASTON en RAMSAY [2]) omtrent de oppervlaktespanning berekenen, dat de vloeibare witte fosfor bij ± 422° zijn kritisch punt moest bereiken. En in de derde plaats scheen de eigenaardige wijze waarop, zooals STOCK en GOMOLKA [3]) het eerst vonden, uit onderkoelden gesmolten violetten fosfor en zijn damp zich plotseling roode fosfor kan afzetten te wijzen op een kritisch verschijnsel.

Wij hebben op grond van deze drie schijnbaar met elkaar overeenstemmende omstandigheden gemeend, dat fosfor en cyaan stelsels van hetzelfde type waren, en voor het pseudostelsel van fosfor een figuur ontworpen, die zich geheel bij die van het cyaan aansluit.

Thans is voor het eerst de vraag, die BAKHUIS ROOZEBOOM zich stelde beantwoord, en daarbij is tevens gebleken, dat bovengenoemde drie omstandigheden ons aanvankelijk hebben misleid. De fosfor behoort niet tot hetzelfde type als cyaan, en de vloeibare witte fosfor is inderdaad op te vatten als onderkoelde vloeibare violette fosfor.

De eerste dampspanningsbepalingen waren bij de hoogste tempe-

---

[1]) Lehrbuch Heterog. Gleichgewichte **171** en **176**.

[2]) Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894).

[3]) Ber. **42**, 4510 (1909).

ratuur onjuist. De bepalingen van ASTON en RAMSAY omtrent de oppervlaktespanning van vloeibaren witten fosfor, (hetgeen er trouwens slechts twee waren) blijken een berekening van de kritische temperatuur niet te rechtvaardigen, en het zooeven genoemde, door STOCK en GOMOLKA geconstateerde verschijnsel, moet daaraan worden toegeschreven, dat het kerngetal bij een bepaalden graad van onderkoeling een sterk uitgesproken maximum bezit, zoodat daar plotseling een met zéér groote snelheid verloopende spontane kristallisatie optreedt.

Wij juichen het ten zeerste toe, dat het stelsel fosfor doordat de vermeende complicatie niet bestaat, eenvoudiger is voor te stellen, dan wij aanvankelijk meenden.

De P,T-projectie van het stelsel fosfor voor zoover dit thans bekend is, is in de hier onderstaande fig. 6 schematisch aangegeven.

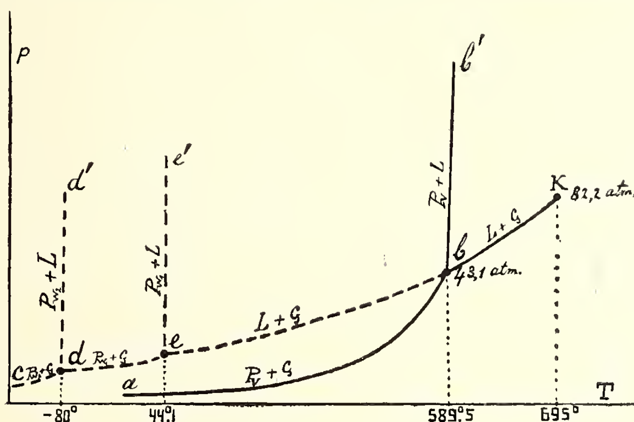


Fig. 4.

Wat de TX fig. betreft moeten wij er op wijzen, dat, zooals reeds vroeger door ons werd opgemerkt [1]), het pseudo-stelsel van den fosfor hoogstwaarschijnlijk ternair is, en dat in de stolpuntsverandering van den witten fosfor vermoedelijk de derde molecuulsoort, die tot heden niet werd beschouwd, een hoofdrol speelt. Ter vereenvoudiging van de voorstelling kunnen wij echter, wanneer het ons althans te doen is om het verband tusschen den witten en den violetten fosfor, van deze derde molecuulsoort afzien en het pseudostelsel dus binair opvatten.

Nu wijst het verschil in eigenschappen tusschen den witten en den violetten fosfor, zooals het verschil in vluchtigheid en smeltpunt, er met groote waarschijnlijkheid op, dat wij hier te doen hebben met een stelsel van molecuul-soorten, die in *grootte* van elkaar verschillen. Wij hebben hier dus vermoedelijk het geval van *associatie,*

[1]) Z. f. phys. Chem. 88, 621 (1914).

en de violette fosfor zal in hoofdzaak daarin van den witten verschillen, dat hij een veel grooter gehalte aan geassocieerde moleculen bevat.

In dit geval zal het pseudostelsel, zooals reeds meerdere malen werd uiteengezet, geen eutecticum bezitten, en dan kan dit pseudostelsel met het daarin liggend unaire stelsel schematisch aangegeven worden door fig. 5. Was de pseudokomponent β een isomeer van α dan zou ook een figuur als fig. 6 mogelijk zijn.

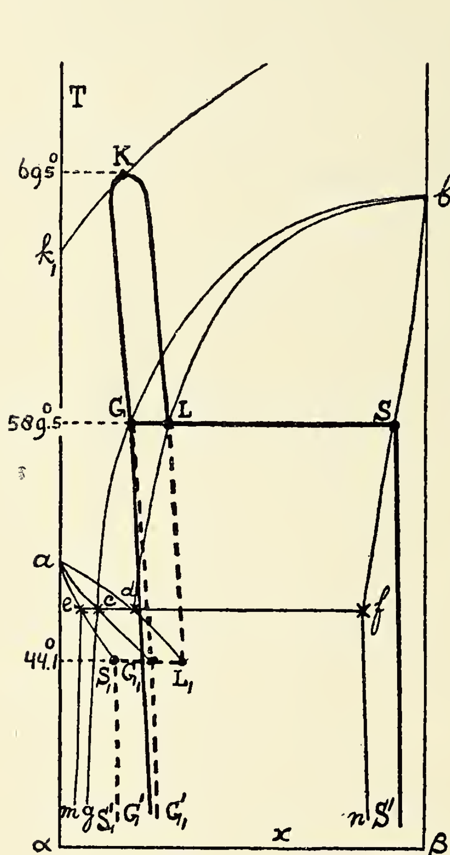


Fig. 5.

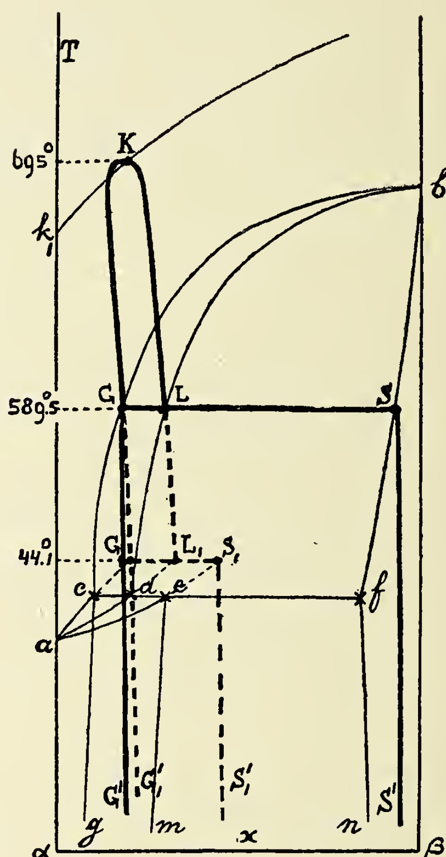


Fig. 6.

Noot. Wanneer men volgens form. 14 den druk berekent, die overeenkomt met de temperatuur van 695°, welke volgens de metingen van W. A. WAHL de kritische temperatuur van den vloeibaren fosfor is, dan vindt men **82.2** atm. Dat is dus de kritische druk, waarvoor wij in onze vorige mededeeling door middel van de aangenomen lineaire betrekking, 83.56 vonden.

Berekent men uit den kritischen druk **82,2** atm. en de absolute kritische temperatuur van $696° + 273° =$ **968°**, de b-waarde en daaruit de grootte van het fosformolecuul, dan vindt men **4.33**, terwijl wij vroeger vonden **4.26**, hetgeen dus geen noemenswaardig verschil maakt.

Voor de waarde van f wordt volgens de formule:

$$f = 0{,}4343 \left(\frac{T_1 \ln p_1 - T_2 \ln p_2}{T_1 - T_2} - \ln p_k \right)$$ [1])

bij verschillende temperaturen het volgende gevonden

200°	tot	300°	$f = 3{,}11$
300°	„	400°	$f = 2{,}84$
400°	„	500°	$f = 2{,}60$
500°	„	600°	$f = 2{,}40$

Amsterdam, 19 April 1915. *Anorg. Chemisch Laboratorium der Universiteit.*

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan: *„Over geluidmeting".*

Reeds bij vroegere gelegenheden heb ik op het groote nut gewezen, dat van Lord RAYLEIGH's instelmethode getrokken kan worden, indien men tot relatieve of zelfs absolute geluidmeting wil komen. Oorspronkelijk [2]) tot de meting van staande geluidsgolven gebezigd, breidde W. KÖNIG [3]) de theorie tot voortloopende golven in bijzonderheden uit en maakte W. ZERNOV [4]) een fraaie, praktische toepassing, door met haar behulp de sterkte van de luide, menschelijke stem vast te stellen. Alle vroegere onderzoekers en aanvankelijk ook ikzelf gaven aan het schuin in den geluidstroom geplaatste spiegeltje een eigen stand door er een klein magneetje aan te bevestigen. Ik maakte mij hiervan onafhankelijk, eerst door bifilaire ophanging, later door eenvoudige ophanging aan een langen al of niet platgeslagen Wollastondraad. [5])

ZERNOV was bij mijn weten de eerste, die het instelspiegeltje in een geheel resonantievrije ruimte plaatste. Ter verhooging der gevoeligheid heb ik eenige jaren later ter toepassing op medisch gebied een aanvoerkanaal aangebracht van de afmetingen van den menschelijken gehoorgang en oorschelp. De luide spraak laat zich op die wijze zeer wel meten. Men moet echter eventueele luchtstroomen tegenhouden door een zeer klein watje in den kunstmatigen gehoorgang te

---

[1]) In de vorige mededeeling ontbrak abusievelijk de term, *lnpk* .

[2]) Lord RAYLEIGH. Scientific Papers. Vol. II, p. 132.

[3]) W. KÖNIG. Ann. d. Physik. Bd. 42 en 43, 1891.

[4]) W. ZERNOV. Ann. d. Physik. (4). Bd. 24 p. 79, 1908.

[5]) H. ZWAARDEMAKER. „Over hoortoestellen". Ned. Tijdschrift v. Geneesk. 1912, II. p. 1101. Zittingsverslag dezer Academie. 27 Sept. 1913. Deel 22. p. 273, Congres te Delft, Maart 1913, Multiple resonantie. Ned. Tijdschr. v. Geneesk., 1913. II. p. 640.

steken. Het spiegeltje wordt vlak voor de monding gebracht. De uit den gehoorgang komende geluidstroom treft dan het onder een hoek van 45° gehouden spiegeltje zoo breed mogelijk en brengt het met zoo groot mogelijke kracht in meer overdwarse positie.

Wil men zwakke geluiden uit de spraakzones (a_1 tot e_3) meten, dan doet men goed groote opvangtrechters te bezigen. Het best voldoen phonograaftrechters in hun verschillende vormen. Kleine spiegeluitslagen worden nauwkeuriger beoordeeld, wanneer de schaal op grooten afstand is geplaatst. In dit geval is echter een onveranderlijke ruststand dubbel gewenscht, hetgeen haast niet te bereiken is, tenzij men de luchtstroomen in trechter en gehoorgang wegneemt door een membraan in te schakelen.

Doelmatig zijn in dit opzicht membranen van fijn caoutchouc, dekglas of dun mica. De meest geschikte grootte is die der phonograafmembranen. Op die wijze was het mij mogelijk de verhouding vast te stellen van de gemiddelde intensiteit der fluisterspraak tot de gemiddelde intensiteit der luide spraak. Het geschiedde voor 20 eenlettergrepige, aequisonore en aequidistante proefwoorden (onderzoek te zamen met Dr. Reuter uitgevoerd). De verhouding bleek als 1 tot 170. Op het vrije veld zal de luide spraak alzoo tot 13 maal grooter afstand reiken dan de fluisterspraak. (De luidheid verhoudt zich als 1 : 170, de afstand, waarop gehoord wordt, als 1 : 13)[1]). De wijzigende invloed van trechter en membraan kan dan verder opzettelijk worden nagegaan, wanneer men de toonladder doorloopt met eenvoudige physiologische toegangsbuis en daarna met deze, gewapend met het versterkingsapparaat (opvangtrechter en phonograafmembraan).

Ik stel mij voor in het nu volgende kort de regels aan te geven, die in de laatste jaren bij geluidmeting in het algemeen wenschelijk zijn gebleken.

§ 1. *Physiologische geluidsmeting.*

Overal, waar het er op aankomt geluiden te meten, waarnaar geluisterd wordt, is het geoorloofd een kunstmatige oorschelp en een kunstmatigen gehoorgang te gebruiken om den geluidsstroom op het spiegeltje te concentreeren. Mits men slechts zorg drage, dat de resonantie van den kunstmatigen toegangsweg gelijk zij aan die van den natuurlijken, voegt men niets nieuws aan het geluid toe, want ook dan, wanneer het door den mensch gehoord wordt, is het juist

[1]) Handelingen van het 14e Ned. Nat. en Gen. Congres te Delft.

door dezelfde baan gepasseerd. De door mij nu gebezigde kunstmatige gehoorgang heeft met watje een resonance-toon beantwoordend aan f_4, zonder watje aan e_4. De ervoor geplaatste trechter was zeer verschillend. Bestond hij enkel in een vlak houten schoteltje dan was geen eigen resonantie te bespeuren.

De gevoeligheid is des te grooter naarmate het spiegeltje kleiner is. In dit opzicht heerscht praktisch en globaal genomen, evenredigheid. Een spiegeltje van 2 mM. doorsnee en 60 μ dikte, opgehangen aan een Wollastondraad van 2 μ is tot dusver de kleinste afmeting, welke zich zonder bezwaar liet hanteeren. Dan moet de gehoorgang ook dienovereenkomstig nauwer worden genomen. Daar men in het algemeen met voortloopende geluidsgolven te doen heeft (alleen e_4 geeft een staande golf), doet de plaatsing van het spiegeltje, mits axiaal, niet veel ter zake. De gevoeligheid is ongeveer omgekeerd evenredig aan den afstand tot den opening. Bij krachtige geluiden vindt merkwaardigerwijze een acustische aantrekking plaats, die men in elk geval moet vermijden [1]). Electrische aantrekking wordt voorkomen, door ophangpunt van spiegeltje en gehoorgang door een metalen kettinkje te verbinden. Doen zich in de nabijheid eenigszins hooge spanningen [2]) voor, dan wordt bovendien nog geaard. Zonder deze voorzorg kan het aan- en afschakelen van electrische capaciteiten zonderlinge positieve of negatieve storingen veroorzaken.

De ruimte, waarin het spiegeltje is opgehangen, is door ons bij physiologische proeven in het algemeen van gazen wanden voorzien. In dit opzicht hebben wij ZERNOV gevolgd. Dit heeft het minste bezwaar, wanneer men met opvangtrechters werkt, daar het voortloopend geluid toch voor het allergrootste deel langs den kunstmatigen gehoorgang tot het spiegeltje wordt gebracht. Hetgeen van andere zijden komt, kan geheel verwaarloosd worden.

De grove plaatsing van het aanvoerkanaal ten opzichte van het spiegeltje geschiedt door middel van een eenvoudige bevestiging van de koperen plaat, waarin het toevoerstuk is opgenomen, de fijne, volmaakt axiale plaatsing echter moet bereikt worden met behulp van de 3 stelschroeven, waarop het geheele apparaat rust. De afstand van spiegeltje tot aanvoeropening wordt in voorkomende gevallen met een horizontaal meetmicroscoop op zwaar vertikaal statief van LEITZ bepaald.

---

[1]) Schijnbaar acustische aantrekking, in waarheid aantrekking op wervelstroomen berustend, kan tot stand komen, wanneer eenige fijne opening in den toegangsweg of een membraan voorhanden is.

[2]) Men zij ook met unipolaire werkingen van inductieklossen voorzichtig.

§ 2. *Physische geluidsmeting.*

Wanneer het geen geluiden geldt, die bestemd zijn, gehoord te worden, maar men de objectieve, acustische intensiteit van een geluidsbeweging wenscht te bepalen, is de aanwezigheid van oorschelp en gehoorgang natuurlijk een gebrek. Men zal dan den wensch voelen opkomen naar meer physisch bepaalde toegangswegen. De meest simpele toegangsweg is òf een buis òf een conus. Een buis wordt echter, zoodra zij kort is, tot een resonator met zeer scherpe en enge resonantie. De Heer Ws. van der Elst, adsistent van ons laboratorium, bepaalde de resonancekrommen van zulke kleine resonatoren door een der uiteinden met was af te sluiten en voor het andere, open uiteinde een passend spiegeltje aan te brengen.

Bij zeer lange buizen verliest zich deze resonator-eigenschap. De resonance-toon wordt dan zoo laag, dat men er gewoonlijk geen rekening mee behoeft te houden. Vroegere experimenten betreffende het zoogen. luchttransport hebben mij echter geleerd, dat de voortplantingssnelheid van het geluid zeer duidelijk afneemt, wanneer men de buizen — caoutchoucbuizen althans — nauwer neemt dan 4 mM. Het zal dus ook hier geraden zijn de glazen of looden toegangsbuizen niet nauwer te kiezen dan ± 4 mM. Een spiegel van stel 3 mM. doorsnee, vlak voor de scherp afgesneden opening geplaatst, zal in de meeste gevallen uitnemend voldoen. Voor zeer hooge tonen is echter ook deze buis nog te eng, gelijk ervaringen reeds voor jaren opgedaan aantoonden [1]). De tonen van het Galtonfluitje (zesgestreept octaaf) veranderen, passeerend door een kanaal van 3 tot 5 mM. kaliber, in geruisch, een verschijnsel, dat in den zooeven geschetsten gedachtengang niet behoeft te bevreemden, daar het hier de hooge grenstonen geldt. In het toegangskanaal worden het best looden geluidskranen aangebracht [2]) eventueel kunnen deze ook onhoorbaar, electrisch worden bediend [3]). Het geluid kan uit een ver verwijderd vertrek naar het meettoestel worden geleid.

Een tweede eenvoudige toegangsweg is de conus. Men kan den trechter, met een tophoek van b. v. 40°, een opvangwijdte van 50 □cM. geven. Zulk een opvangtrechter hebben sommige Ameri-

---

[1]) Zie H. T. Minkema, De gevoeligheid van het menschelijk oor voor de verschillende tonen der toonladder, Dissertatie, Utrecht 1905.

[2]) H. de Groot, Zschr. f. Sinnesphysiologie Bd. 44 S. 18 (proeven van Dr. van Mens) en Zittingsverslag dezer Akademie v. 30 Dec. 1911. Deel 20, p. 686 (proeven van Dr. P. Nikiforowsky).

[3]) H. Zwaardemaker, De acustiek der openbare gebouwen. Onderzoekingen Physiol. Lab. Utrecht (5). XII p. 66.

kaansche hoortoestellen (operaphoon). Bij HELMHOLTZ, „Tonempfindungen” vindt men een opmerking aangaande de resonantie van trechters. De zooeven beschrevene heeft d^2 tot resonancetoon. Dit is gemakkelijk te bepalen, wanneer men aan de spits een opening laat (van 2 mM. doorsnee) en het Rayleighsche spiegeltje hiervoor brengt. Bij het klinken van den resonancetoon slaat het dan plotseling zeer breed uit. Bij alle overige tonen zal men met voortloopende geluidsgolven te doen hebben, waarvoor de conus als indifferente opvangtrechter fungeert. Weer moest een klein watje, vlak bij de opening geschoven, de storende luchtstroomen tegenhouden.

§ 3. *Stipvormige geluidsbronnen.*

Stipvormige geluidsbronnen zijn te verkrijgen 1°. door in het looden tusschenschot van een spreekbuis een fijne opening, stel b.v. van één mM., aan te brengen; 2°. door de luchtkamer van een thermotelefoon eveneens één centrale opening van 1 mM. te geven. In beide gevallen komt het spiegeltje nauwkeurig gecentreerd vóór het fijne gaatje, waardoorheen het geluid wordt geleid. Op beide manieren kan het geluid naar verkiezing worden gevarieerd, want het aantal tonen en intensiteiten, dat door een lange, wijde buis naar het diaphragma kan worden geleid, is onbepaald en evenzoo is de toonomvang van den thermotelefoon zeer groot, van den lagen, niet eens samenvloeienden toon van een onderbrekingsrad af tot het hooge sis-geluid[1]) toe. Ook de intensiteit van het thermotelefoongeluid kan met kunstmatige hulpmiddelen binnen zeer wijde grenzen worden gevarieerd. Electie is er bij het laatste hulpmiddel alleen voor den eigentoon van de luchtkamer, maar deze ligt, wanneer men een kleine luchtkamer kiest — en dit is raadzaam — zoo hoog, dat men er verder geen rekening mee heeft te houden.

De beide methoden geven voortloopende geluidsgolven, wier energie voortdurend door de geluidsbron wordt geleverd en door de stipvormige opening van 1 mM. doorsnee naar buiten treedt. Geeft de stipvormige geluidsbron nog eerst toegang tot een opzettelijk ingeschoven luchtkamer, die als intermediair dient alvorens het geluid gemeten wordt, dan varieeren de uitkomsten grofweg evenredig met de grootte van de luchtkamer. Vooral met een stipvormige geluidsbron van $^1/_2$ mM. doorsnee treden de verschillen scherp aan het licht. Als oorspronkelijken voortbrenger van het geluid neme men

---

[1]) Volgens adsistent W. VAN DER ELST in toonhoogte overeenstemmend met den resonancetoon van een c^6-resonator (8000 v.d.).

een telefoon, die klinkt onder den invloed van een electrisch gedreven stemvork of een krachtige, groote orgelpijp.

§ 4. *Onderzoek van resonatoren.*

De instelmethode kan ook op zeer eenvoudige wijze tot het onderzoek van resonatoren worden aangewend. Wanneer men op de gebruikelijke wijze tegenover de monding in den wand van den resonator een stipvormige luister-opening (2 mM. in doorsnee b.v.) aanbrengt zal het niet moeilijk zijn om het er doorheen afvloeiend geluid via een kanaal van dezelfde wijdte naar een RAYLEIGH'sch spiegeltje te voeren [1]). Alleen zal het noodig zijn door een zeer klein propje watten of door een stukje Engelsch pluksel de luchtstroomen weg te nemen, die, evengoed als het geluid, door de fijne hooropening van den resonator ontsnappen. Zonder deze voorzorg is de spiegel nimmer in rust, zelfs niet in absoluut stille omgeving.

Het geluid, dat op deze wijze door de stipvormige opening den resonator verlaat, bestaat uit voortloopende geluidsgolven. Ook door een eenigszins lange slang kan het op betrekkelijk verren afstand worden geleid, mits slechts voortdurend door de monding nieuwe acustische energie wordt aangebracht, die, in den resonator verzameld en geordend, via de fijne opening, evengoed als door de wijde monding, afvloeit. Een spiegeltje in deze voortloopende golven gebracht, slaat op de gewone wijze uit, bij kleine uitslagen, evenredig aan de hoeveelheid acustische energie, die het uitzendt. Bij ronde resonatoren is de resonance-kromme nagenoeg symmetrisch (zie l. c. p. 642), bij paraboloid-vormige of meer samengestelde, uit multiple deelen opgebouwde resonatoren, zooals men die onder de hoortoestellen aantreft, op zeer grillige wijze wisselend. [2])

Een zeer bijzonderen vorm van resonatoren ontmoet men in de bekende schelpen, die na stormachtige dagen aan het strand gevonden worden en waarin men de zee hoort ruischen. Hierin domineeren talrijke tonen, samenvloeiend tot een geruisch. Het onderzoek biedt eigenaardige moeilijkheden, juist wegens de omstandigheid, dat bij hooge tonen enge toevoerkanalen moeten worden vermeden. De bezwaren zijn echter geenszins onoverkomelijk, vooral, wanneer men fijne openingen in den schelpwand als stipvormige geluidsbronnen rechtstreeks op het instelspiegeltje laat inwerken.

---

[1]) H. ZWAARDEMAKER. Multiple resonantie. Ned. Tijdsch. v. Gen. 1913. II. p. 640.

[2]) H. ZWAARDEMAKER. Zittingsverslag dezer Academie van 9 October 1913, Deel 22, p. 277.

Physiologie. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: *„Over het hartrhythme”*. (Derde mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Over de componenten van het a-v-interval.

Bij de beoordeeling van de stoornissen der rhythmische functie van het hart, speelt het *a-v*-interval een betrekkelijk groote rol. Het is dus wel van belang precies te weten door welke factoren de duur van dit interval bepaald wordt. Wanneer we dit interval bepalen, dan meten we den tijd, die verloopt tusschen het begin van de boezemsystole en het begin van de hieropvolgende systole van de kamer. Wat we op deze wijze bepalen is dus niet alleen de voortplantingstijd van den prikkel van de intredingsplaats in den boezem tot die in de kamer; het is toch duidelijk, dat we bij onze bepaling niet den tijd hebben uitgeschakeld, dien de prikkel noodig heeft gehad om de kamer aan te spreken d. w. z. den tijd der latente prikkeling. Doen we nu onze bepalingen bij mechanische curven, dan is dit laatste bedrag vrij groot, doch ook bij de electrogrammen bestaat deze latente tijd.

Het is nu mijn bedoeling dat met eenige curven aan te toonen. In Fig. 1 zien we twee curverijen van een gesuspendeerd kikkerhart; het rhythme van boezem en kamer is gehalveerd. Een prikkelaar is aangebracht aan de basis ventriculi, waardoor we op het eind van de diastole een extraprikkel toedienen, (de sluitingsslagen, waarbij het signaal naar beneden gaat, zijn afgeblend, de openingsslagen — beweging van het signaal naar boven — bereiken de kamer). De eerste prikkel van de bovenste curverij valt in de refractaire periode. De tweede openingsslag, die later invalt in de hartperiode, geeft aanleiding tot een extrasystole met een vrij lange latente periode. Na deze extrasystole volgt de boezemsystole van het normale rhythme; het *a-v*-interval tusschen deze boezemsystole en de daarop volgende systole van de kamer is bijna tweemaal zoo lang als het *a-v*-interval van het ongestoorde rhythme. Het is duidelijk, dat de oorzaak hiervan ligt in de verminderde prikkelbaarheid van de kamermusculatuur door de verkorting van de voorafgaande pauze; de van den boezem aankomende prikkeling heeft meer tijd noodig om de kamer aan te spreken.

Op de tweede rij van deze figuur zien we dit nog eens herhaald met hetzelfde gevolg voor een prikkel, die iets vroeger invalt. We

zien hier tevens, dat de latente tijd na een extraprikkel des te langer is, naarmate de prikkel vroeger in de hartperiode invalt. Ook

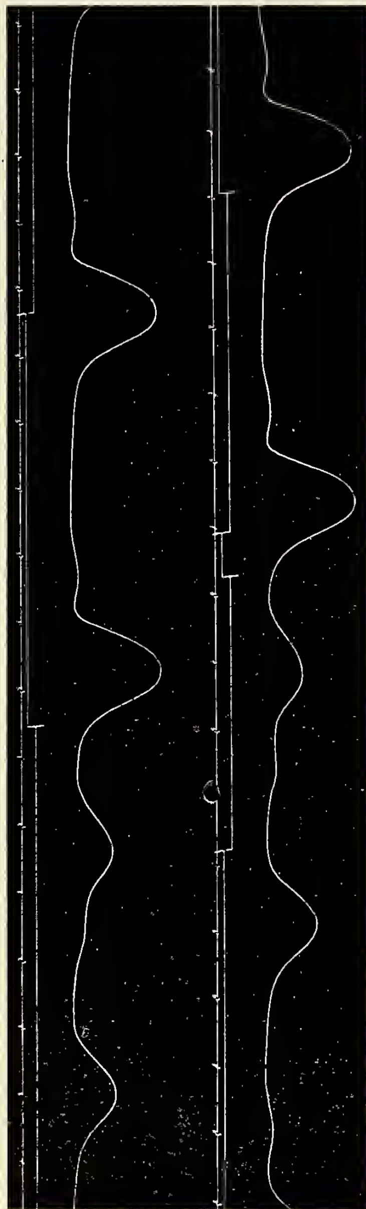


Fig. 1.

Twee curverijen van een met veratrine vergiftigd kikkerhart na halveering van boezem- en kamerythme. De eerste openingsinductieslag op de basisventriculi (beweging van het signaal naar boven) valt in de refractaire periode. De 2de openingsprikkel, die later in de hartperiode invalt, geeft een extrasystole. De hieropvolgende boezemsystole van het normale rythme wordt met een *verlengd a-v-interval* gevolgd door een kamersystole. In de 2de rij herhaling van dit experiment met hetzelfde gevolg. De sluitingsprikkels (beweging van het signaal naar beneden) zijn afgeblend. Tijd 1 sec.

illustreert deze figuur duidelijk, hoe de grootte der systolen afhangt van een metabolen toestand der hartmusculatuur. Dat feit vind ik bij mijn met veratrine vergiftigde kikkerharten overal bevestigd.

Bij de vergiftigde hartspier geldt dus niet de regel van Bowditch, volgens welken elke werkzame prikkel maximaal effect oplevert.

Door een tweede waarneming bij mijn met veratrine vergiftigde kikkerharten wordt aangetoond, dat de duur van het *a-v*-interval bij onveranderden metabolen toestand van de kamerspier kan afhangen van den toestand van de geleidingssystemen vanaf het aangrijpingspunt in den boezem tot dat van de kamer. Als namelijk eerst het kamerrhythme halveerde en daarna het rhythme van den boezem, dan zag ik na deze laatste halveering het *a-v*-interval sterk gereduceerd.

Als voorbeeld het volgende: In Fig. 2 zien we een curverij, die

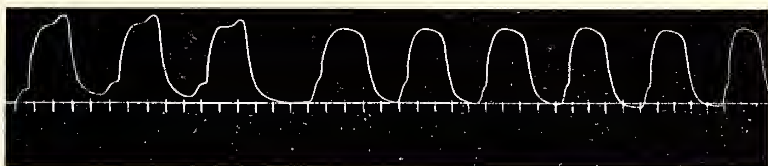


Fig. 2.

Halveering van het kamerrhythme gedurende de eerste 3 systolen, terwijl het rhythme van den boezem nog normaal is. Hierna halveert ook het rhythme van den boezem. Het *a-v*-interval is dan sterk verkort.

van een gesuspendeerd kikkerhart 40 min. na injectie van 10 druppels acetas veratrini in de buikholte is opgenomen. Gedurende de eerste drie systolen is het rhythme van de kamer gehalveerd, terwijl het boezemrhythme nog ongestoord is. Daarna valt de volgende boezem uit, zoodat op elke hieropvolgende kamersystole één boezemsystole voorkomt. Het is opvallend, hoe sterk het *a-v*-interval nu verkort is. Afgezien nu van den invloed van het hiaat, die gedurende eenige daaropvolgende systolen den metabolen toestand van de hartspier kan verbeteren, blijft de toestand van de kamermusculatuur dezelfde;

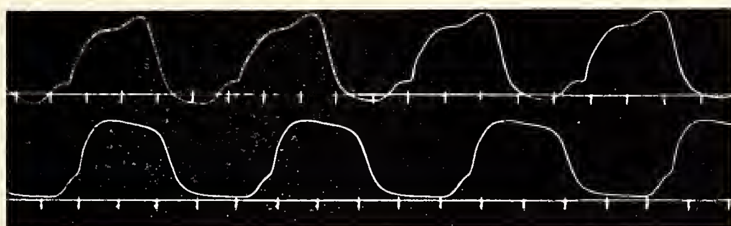


Fig. 3.

De onderste rij curven werd met grooter snelheid van de trommel 5 minuten na de rij curven van fig. 2 opgenomen. Het *a-v*-interval is nog sterk verkort. De bovenste rij curven werd 10 min. voor die van fig. 2 opgenomen. Tijd 1 sec.

de kamer toch blijft pulseeren in hetzelfde rhythme. De toestand echter van de prikkelgeleidingsbaan van het aangrijpingspunt in den boezem tot dat in de kamer is veranderd. Tevoren werd hierlangs gedurende één kamersystole tweemaal de prikkel voortgeleid, nu éénmaal; tevoren kwamen er op elke kamersystole twee boezemsystoles voor, nu één[1]).

Dat inderdaad het hiaat, ontstaan door het uitvallen van een boezem, de oorzaak niet is van het verkorten van het *a-v*-interval, wordt bewezen door het verdere curveverloop. Zoo zien we in de onderste curverij van Fig. 3, die 5 minuten na die van de vorige figuur is opgeschreven, het *a-v*-interval nog steeds verkort. De bovenste rij curven van Fig. 3 werd 10 minuten vóór die van Fig. 2 opgeschreven. Men lette er op, dat de trommel bij het opschrijven van de curven van Fig. 3 sneller heeft gedraaid en bij de onderste rij weer sneller dan bij de bovenste rij; de curven zijn daardoor in de breedte meer uitgetrokken.

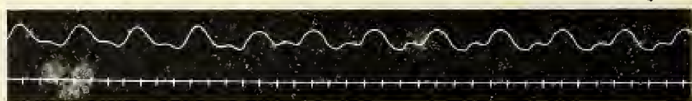


Fig. 4.

Gedurende de eerste 4 systolen halveering van het kamerrhythme. Daarna halveert ook het rhythme van den boezem. De eerste boezem systole, die uitvalt, had op de 5[de] kamersystole moeten staan. Hiervoor ontstaat er geen hiaat. Het *a-v*-interval is hierna verkort. Aan de curven is het uitvallen van elke 2[de] boezemsystole te zien aan het ronder worden van de toppen der kamercurven.

Een ander voorbeeld zien we in Fig. 4. Van dit kikkerhart was een half uur na inspuiting van 8 druppels 1°/$_0$ acetas veratrini het kamerrhythme gehalveerd; een half uur daarna, nadat er eenige malen kamerrhythmewisselingen hadden plaats gevonden (zie fig. 5 bovenste rij), halveert het rhythme van den boezem. De eerste boezemsystole valt uit op den top van de vijfde kamersystole van de figuur. De spitse kamertop wordt door het uitvallen van den boezem, die er boven op stond, nu stomp en afgerond (door naar het hart te zien, heb ik ook waargenomen, dat daarna op elken boezem één kamersystole voorkwam). Doordat de eerste boezemsystole, die uitvalt, boven op de kamercurve had moeten komen, ontstaat er nu niet een hiaat. De ver-

[1]) Het stadium van de latente prikkeling van den boezem zal zeker verkort zijn doch we mogen wel aannemen dat hierdoor het *a-v*-interval niet beïnvloed wordt; alleen het *si-a*-interval wordt hierdoor verkort.

korting van het *a-v*-interval is ook hier duidelijk. Door nauwkeurige uitmeting zien we, dat het *a-v*-interval na de halveering van het boezemrhythme niet plotseling tot de definitieve grootte wordt teruggebracht, maar van systole tot systole kleiner wordt; zoo is vóór deze halveering het *a-v*-interval $1^1/_4$ sec. groot, voor de eerste systole na de halveering van het boezemrhythme $1^1/_8$, voor de tweede $1^1/_{10}$ tot voor de vijfde, zesde en zevende dat bedrag 1 sec. is. Ook $1^1/_2$ minuut later (zie figuur 5 onderste rij) is dit bedrag nog 1 sec. De

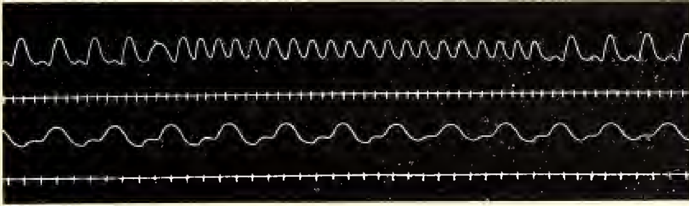


Fig. 5.

De onderste rij curven is $1^1/_2$ minuut na de curven van fig. 4 opgeschreven. Het *a-v*-interval is nog verkort. De bovenste rij is 15 min. vóór de onderste opgenomen. We zien hierop een rhythmewisseling van de kamer.

bovenste rij curven van Fig. 5 is opgeschreven 15 min. vóór de onderste. We zien daarop een rhythmewisseling van de kamer.

Bij de beoordeeling van de veranderingen van het *a-v*-interval hebben we ons dus steeds af te vragen, welk bedrag hiervan op rekening komt van de prikkelgeleiding en welk bedrag veroorzaakt wordt door de aanspreekbaarheid der kamermusculatuur. Zoo zal de verkorting van het *a-v*-interval na halveering van het kamerrhythme op rekening gesteld moeten worden van de verbeterde aanspreekbaarheid der kamermusculatuur. Halveert het rhythme van den boezem tegelijk met dat van de kamer, dan werken beide factoren mede tot de verkorting van het *a-v*-interval.

Voor de extrasystole na prikkeling van den boezem werken beide factoren mee tot verlenging van het *a-v*-interval, voor de hierna volgende postcompensatoire systole tot verkorting van het *a-v*-interval. Voor de postcompensatoire systole na extraprikkeling van de kamer wordt het *a-v*-interval weer alleen verkort door de snellere aanspreekbaarheid der kamermusculatuur.

We zullen echter wel over geleidingsvermogen der verbindingssystemen blijven spreken en deze beoordeelen naar het *a-v*- of *P-R*-interval, maar bovenstaande gegevens zullen ons toch bij het trekken der conclusies moeten leiden.

Nog langs een geheel anderen weg toonde ik aan, dat de kamersystolen een latent stadium voor de van den boezem komende prikkeling hebben van een duur, die wisselt al naar den metabolen toestand van de kamermusculatuur. Ik vond n.l., dat het *r-r*-interval (zoo noemde ik het interval tusschen het begin van den *r*-uitslag van het kamer-electogram en het begin van de hierbij behoorende kamersuspensiecurve) na veratrinevergiftiging sterk toeneemt in duur; wanneer dan het kamerrhythme halveert, treedt er weer een verkorting op van dit *r-r*-interval, dat daarna onder voortschrijding van het vergiftigingsproces weer langer wordt. [1])

Anatomie. — De Heer J. BOEKE biedt eene mededeeling aan: „*Over den bouw en de innervatie van den musculus sphincter pupillae en den musculus ciliaris in het vogeloog.*" (Met 12 afbeeldingen).

In een vorige mededeeling [2]) werden door mij eenige waarnemingen beschreven over de innervatie van den musculus ciliaris bij den mensch, als type van glad spierweefsel. Nader onderzoek leerde mij, dat bij den sphincter pupillae van 't menschenoog, voor zoover mijne preparaten mij daarover uitsluitsel konden geven, dezelfde verhoudingen bestaan. In aansluiting aan deze waarnemingen zij het mij vergund, hier de structuur en de zenuwverzorging van de binnenspieren van het vogeloog nader te bespreken.

Immers, reeds de physiologische eigenschappen van het vogeloog, de snelle en samengestelde accomodatie (lens- en hoornvliesaccomodatie), het zoo snel en wisselend spel der irisspieren en hunne rol bij de accomodatie, de eigenaardige verschillen in functie van het gezichtzintuig, die met de levenswijze van de vogels (roofvogels, snelvliegende vogels, nacht- en dagvogels, duikvogels) samenhangen, lokken een dergelijke vergelijking van de innervatieverhoudingen der binnenoogspieren uit. En daarenboven bestaan bij de binnenoogspieren der vogels nog anatomische eigenaardigheden, die reeds op zichzelf het onderzoek der innervatieverhoudingen belangrijk maken.

---

[1]) Een uitvoerige mededeeling hierover verschijnt binnenkort in „The Journal of Physiology. Men vergelijke fig. 2, 3 4 en 5 van mededeeling I: „Over het hartrhythme" van S. DE BOER. Koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurk. Afdeeling van 30 Januari 1915. Deel XXII, bldz. 1026 en 1027.

[2]) Verslag van de verg. der Wis- en Natuurk. Afd. K. Ak. v. Wetensch. van 30 Dec. 1914, Deel XXIII.

De binnenspieren van het vogeloog, zoowel de irisspieren (met uitzondering van den m. dilatator pupillae) als de musculus ciliaris, vertoonen namelijk, zooals reeds sinds de klassieke onderzoekingen van Brücke en H. Müller bekend is, een merkwaardige eigenschap, die onder de overige vertebraten slechts bij de reptilien terug te vinden is, namelijk dat de spiervezelen een duidelijke dwarse streping bezitten.

Slechts de door Grynfellt, Andreae, Zietzschmann e. a. nauwkeurig bestudeerde m. dilatator pupillae van de membraan van Bruch vertoont volgens deze onderzoekers geen dwarse streping.

Door dit dwarsgestreept zijn gaan de spiervezelen van de binnenspieren van het vogeloog gelijken op de willekeurige skeletspieren. Onderzoekt men nu evenwel den bouw dezer spiervezelen, met name van de irisspieren, nauwkeuriger, dan blijken nog al eenige afwijkingen te bestaan.

In de eerste plaats bezitten, zooals reeds in 1883 door Geberg werd opgemerkt, de spiervezelen geen duidelijk verdikt, de spiervezelen beschermend sarcolemma. Wel wordt de inhoud van de spiervezelen door een vliesje bijeengehouden, maar dat is zoo uiterst ijl en dun, dat het dikwijls slechts met moeite kan worden onderscheiden, en dat het meer den indruk maakt van een door bindweefselcellen aan de buitenzijde versterkte afscheiding, dan als de stevig verdikte, vliezige, aan de binnenzijde kernen vertoonende omhulling, die wij bij de skeletspiervezelen met den naam van sarcolemma bestempelen.

In de tweede plaats zijn de spiervezelen uiterst rijk aan protoplasma (sarkoplasma) en bezitten zij slechts weinig dwarsgestreepte elementen. De myofibrillen komen daarbij in de spiervezelen voor als platte banden, die in dunne spiervezelen vrij regelmatig in het sarcoplasma van de vezel verspreid liggen, doch in dikkere spiervezelen op een eigenaardige wijze gerangschikt zijn, die uit de aan deze mededeeling toegevoegde afbeeldingen van dwars doorsneden spiervezels fig. 2, 4 en 5 duidelijker blijkt dan uit een lange beschrijving. Vooral bij de dikke spiervezelen uit de iris van het kippenoog was deze eigenaardige rangschikking van de contractiele fibrillen duidelijk zichtbaar.

Tusschen de gevouwen en dikwijls als 't ware in elkaar gerolde banden van myofibrillen bevindt zich doorgaans slechts een uiterst dunmazig, eenigszins korrelig sarcoplasma. Aan de buitenzijde van den bundel van myofibrillenbanden is het sarcoplasma doorgaans sterk gekorreld, en in groote hoeveelheid aanwezig. Somtijds was deze korreling door de geheele dwarse doorsnede van de spiervezel

heen te constateeren. Op een aantal plaatsen is deze buiten de dwarsgestreepte fibrillen liggende korrelige sarcoplasmamassa zoo groot, dat het sarcoplasma daar ter plaatse als een heuvel uit de spiervezel uitpuilt (fig. 2, fig. 6); steeds liggen daar ter plaatse eenige kernen,

Fig. 1.



Fig. 2.





Fig. 3.

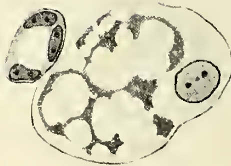


Fig. 4.

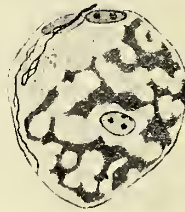


Fig. 5.

Fig. 1—5 dwarse doorsneden van spiervezelen van den musc. sphincter pupillae van een volwassen kip. Vergr. 1600 maal.

die trouwens ook hier en daar tusschen de fibrillenbundels in het ijle netvormig gebouwde sarcoplasma gevonden worden. Deze sarcoplasma-ophoopingen zijn te vergelijken met de heuvels van Doyère, met de zoolplaten der vertebraten-spiervezels. Hier echter komen zij in groot aantal op de spiervezels voor, en slechts een enkele ervan dient tot opname en inbedding van de zenuweindiging. (fig. 1, fig. 5, fig. 8).

Door dezen rijkdom aan sarcoplasma en deze plaatselijke ophoopingen daarvan verkrijgt de spiervezel reeds een zeer eigenaardig uiterlijk. Dit wordt nog verhoogd, doordat in de derde plaats de spiervezelen niet, zooals dit bij de skeletspieren bijna steeds het geval is, ononderbroken en volkomen van elkaar gescheiden doorloopen van het eene einde naar het andere, doch hier in de vogeliris zich vertakken, door elkaar heen gevlochten zijn en door zijtakken met elkaar samenhangen (cf. Geberg). In fig. 7 is deze verbinding van verschillende spiervezels onderling naar een lengtedoorsnede van de irismusculatuur nauwkeurig weergegeven. Zoo wordt dus in plaats van een reeks naast elkaar liggende, van elkaar onafhankelijk blijvende spiervezels, zooals wij die bij de willekeurige skeletspieren aantreffen, een syncytium van sarcoplasmarijke spierelementen ge-

vormd, waarin de dunne bundels van dwarsgestreepte fibrillen onafgebroken over een groote lengte doorloopen, en waarin het begrip „celeenheid" ontbreekt; er ontstaan dus verhoudingen, die zeer sterk aan den bouw van de hartspier herinneren, al treedt hier de onderlinge verbinding der spiervezelen veel minder op den voorgrond dan bij het myocardium.

Er ontstaat hierbij nog een eigenaardig verschijnsel, waarvan in fig. 6 een voorbeeld is weergegeven. Maakt men tangentieele doorsneden door de iris (vlaktepreparaten), waarin dus het geheele systeem van de irismusculatuur, zoowel de kringvormig om de pupil verloopende vezels als de radiair verloopende vezels in lengtedoorsnede zijn getroffen, dan ziet men, dat overal, vooral in het achterste gedeelte van het irisstroma (naar de lens toegekeerd) tal van radiaire spiervezels tusschen de kringspiervezels van den sphincter pupillae doorloopen. Schijnbaar zijn deze vezels onafhankelijk van de circulair

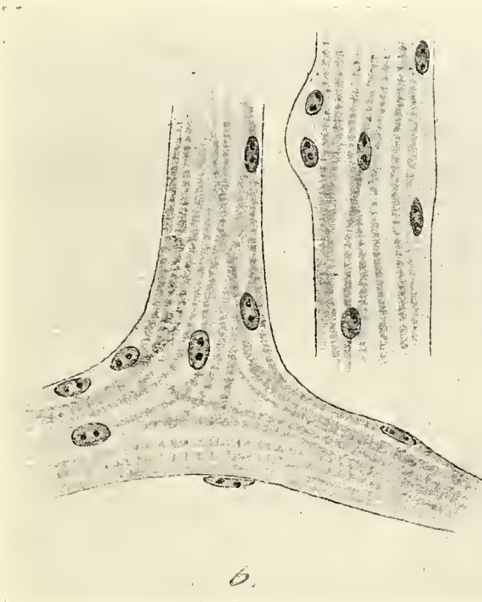


Fig. 6.

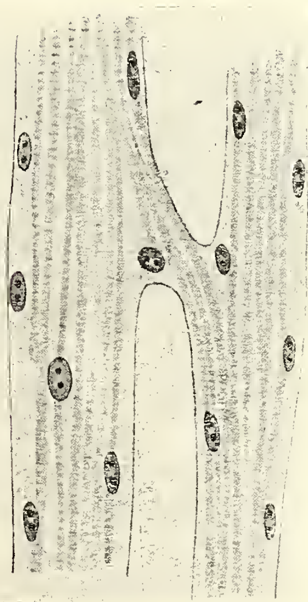


Fig. 7.

Fig. 6 en 7 lengtedoorsneden van dwarsgestreepte spiervezelen uit de iris van het kippenoog.

verloopende vezels, en men zou dit ook verwachten, waar hunne contractie een tegengestelde werking op de iris moet uitoefenen als de samentrekking van de circulair verloopende spiervezels. Toch ziet men ze dikwijls samenhangen met de laatstgenoemde vezels, en ik vond zelfs herhaaldelijk beelden, zooals er in fig. 6 een is afgebeeld, waar een tot het sphincter-systeem behoorende spiervezel zich

in twee takken splitste, die loodrecht op de richting van de spiervezel staan en dus een in radiaire richting verloopende vezel vormen. De ombuiging van de fibrillenbanden, de ligging dezer banden in het sarcoplasma, in de figuur zoo nauwkeurig mogelijk weergegeven, sluit hierbij twijfel aan de juistheid van de waarneming uit. Trouwens, reeds GEBERG schijnt iets dergelijks gezien te hebben.

Zoo moeten wij dus de spiermassa van de iris in zekeren zin opvatten als een syncytium, opgebouwd uit met elkaar samenhangende elementen, waarbij het circulair verloopende gedeelte met het meer radiair verloopende deel van de elementen organisch samenhangt.

Hiervan geheel onafhankelijk blijft de uitsluitend radiair verloopende, met het epithelium van de iris blijvend samenhangende en geen duidelijke dwarse streping vertoonende membraan van BRUCH, waaraan volgens ZIETZSCHMANN de pupilverwijdende werking uitsluitend moet worden toegeschreven.

Bij de uit glad spierweefsel opgebouwden irisspieren van het menschelijk oog is deze organische samenhang tusschen sphincter pupillae en de radiair daarop staande dilatatorbundels uit den aard der zaak zeer moeilijk waar te nemen. Toch verkrijgt men uit vlaktedoorsneden van de iris den indruk, dat ook hier dezelfde verhoudingen bestaan.

Hoe is nu de innervatie van deze spiermassa?

Bij het menschelijk oog beschreef ik reeds in mijn vorige mededeeling de eigenaardige innervatie-verhoudingen van den musculus ciliaris. Bij de geringe afmetingen van de spierelementen en het dicht geweven zenuwnetwerk is het uiterst moeilijk, een juist beeld te verkrijgen van de numerieke verhoudingen tusschen zenuw- en spierelementen. Wel was te zien, dat de zenuweindigingen (zie de bij de vorige mededeeling gevoegde afbeelding) in twee verschillende typen voorkwamen, ringvormige eindigingen en kleine netvormige eindplaatjes, doch van de verhouding dezer twee typen tot de spiercellen aan de eene zijde en de verschillende aanvoerende zenuwen aan de andere zijde heb ik mij geen vast omlijnd beeld kunnen vormen.

Anders staat de zaak bij de irisspieren van het vogeloog.

Volgens de heerschende meening ontvangt bij den mensch en bij de zoogdieren, bij welke de innervatie der binnenoogspieren nauwkeurig is onderzocht, de sphincter pupillae zijn zenuwvezels uit het ganglion ciliare en den nervus oculomotorius, de dilatator pupillae daarentegen van den nervus sympathicus, uit het bovenste cervicaalganglion door 't ganglion ciliare en de nn. ciliaris longi. Prikkeling van den oculomotorius geeft pupilvernauwing, prikkeling van den

halssympathicus pupilverwijding. De juiste innervatie van de membraan van BRUCH is evenwel niet bekend. Slechts geeft RETZIUS (1893) aan, bij albinotische konijntjes fijne merglooze zenuwvezels te hebben gezien, die met knopvormige uiteinden zich tegen de vezels van de membraan van BRUCH zouden leggen. Bij vogels, waar eerst de onderzoekingen van de laatste jaren de rol van de irisspieren bij de accomodatie en de juiste verhouding van dilatator en sphincter pupillae hebben aangetoond, heerscht wat de innervatie-verhouding betreft, geen eenstemmigheid. GEBERG en MELKICH geven aan, dat zoowel de radiaire als de circulair verloopende irisspiervezelen door merghoudende zenuwvezels van dezelfde herkomst worden geïnnerveerd. Van de innervatie van de membraan van BRUCH weet men ook hier niets.

Aan goed geïmpregneerde preparaten van kippen- en duivenoogen volgens de methode van BIELSCHOWSKY behandeld en eventueel met haematoxyline en eosine nagekleurd, kon ik het volgende constateeren.

In het irisstroma vindt men de o. a. door GEBERG uitvoerig beschreven zenuwbundels, waarin merghoudende en merglooze vezels liggen.

De dikke merghoudende zenuwvezels vormen op de dwarsgestreepte spieren van de iris eindigingen, die met de gewone motorische eindplaten der dwarsgestreepte skeletspieren te vergelijken zijn. Hier bij de irisspieren zijn zij ijl, bestaan slechts uit enkele dunne wijduitstaande takken met kleine netvormige verdikkingen en kleine eindringen. De motorische zenuwvezel dringt dan doorgaans in een der boven beschreven sarcoplasmaheuvels in de spiervezel binnen (fig. 9 en 10) en op dwarse doorsnede is daarbij het hypolemmale karakter van de zenuweindigingen, waarbij deze diep in het sarcoplasma binnendringen, duidelijk te constateeren (fig. 1 en 5). Bij zeer sterke vergrooting kon ik daarbij ook bij deze spieren zeer duidelijk het bestaan van een periterminaal netwerk in het sarcoplasma en den samenhang van dit netwerk met de neurofibrillen vaststellen. Dikwijls liepen de fijne dunne neurofibrillen van de motorische zenuweindiging als 't ware ringvormig om den sarcoplasmaheuvel heen om eerst op eenigen afstand van de plaats waar zij in de spiervezel doordrongen, verder hun weg langs de spiervezel zelf te vervolgen. Deze eindiging vond ik nu zoowel bij de sphinctervezelen als bij de radiair verloopende dilatatorvezelen. Alleen van de membraan van BRUCH heb ik de innervatie niet kunnen vaststellen.

Naast deze motorische eindplaten vond ik nu evenwel ook bij de binnenspieren van 't kippenoog, zoowel bij de irisspieren als bij den musculus ciliaris, de uiterst fijne, dunne zenuwen met hun kleine,

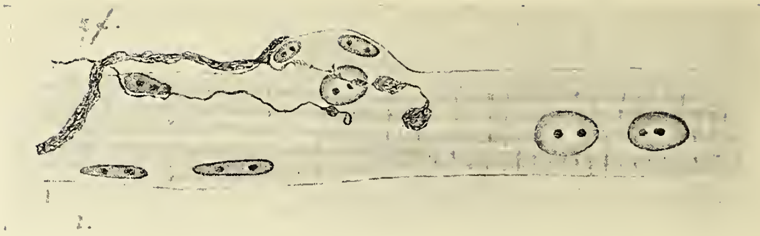


Fig. 8 spiervezel uit den musculus ciliaris van een volwassen kip met dubbele innervatie.

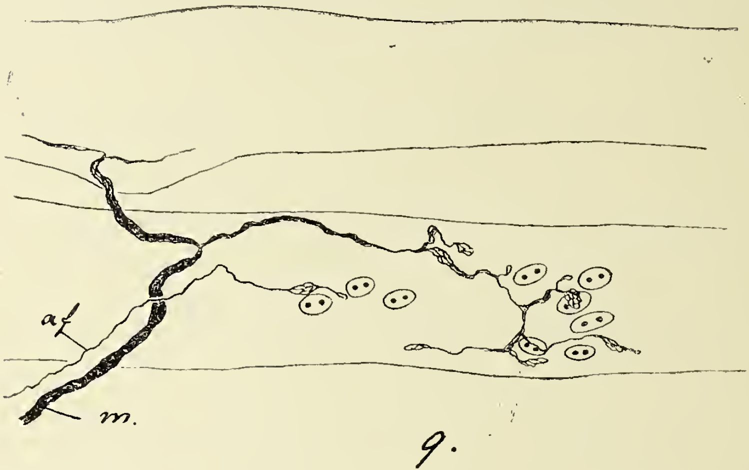




Fig. 9 en 10. Spiervezels uit den sphincter pupillae van een volwassen kip met dubbele innervatie.

ijl gebouwde eindnetjes of eindringetjes, die onafhankelijk van de eerstgenoemde zenuweindigingen, in de spiervezel binnendringen, die bij de skeletspieren als accessorische zenuwvezelen worden beschreven (zie mijn vorige mededeeling). In de figuren 8, 9 en 10 zijn deze accessorische zenuweindigingen (*a f*) afgebeeld.

Voorzoover ik in de doorsneden kon nagaan, bleven de dunne zenuwvezels, aan wier einde de kleine eindnetjes en eindringen op de spiervezel voorkwamen, onafhankelijk van de dikke merghoudende zenuwvezelen.

Of aan deze accessorische zenuwvezelen ook hier een invloed op den tonus van de spieren mag worden toegeschreven, en hoe hunne verhouding is ten opzichte van den nervus sympathicus, daarover wil ik mij in deze mededeeling niet uitlaten. Hier ligt nog een ruim veld voor experimenteel onderzoek braak.

Ten slotte nog eenige woorden over de vraag, of in het corpus ciliare of de iris ganglioncellen voorkomen. Door verschillende onderzoekers (bijv. RETZIUS) werd het bestaan dezer ganglioncellen geloochend, door C. KRAUSE en H. MÜLLER en later vooral door GEBERG werden in het verloop der zenuwbundeltjes liggende ganglioncellen beschreven, door anderen (bijv. AGABABOW) werden zij slechts in de vasomotorische zenuwen aangetroffen. Ten slotte werd door INGLIS POLLOCK in 1912 gevonden dat na exstirpatie van het ganglion ciliare of van 't bovenste halssympathicusganglion de zenuwen van iris en corpus ciliare niet te gronde gingen. Volgens dit onderzoek moeten



Fig. 11, 12 en 13. Ganglioncellen uit den plexus ciliaris van het menschelijke oog.

dus in iris en corpus ciliare de ganglioncellen in dezelfde mate aanwezig zijn als de terminale ganglioncellen van den darmwand in de plexus van AUERBACH en MEISSNER.

In mijn preparaten van iris en corpus ciliare heb ik over 't algemeen ganglioncellen tevergeefs gezocht. Slechts in de bundels der ciliairzenuwen vond ik hier en daar ganglioncellen van den vorm, die in fig. 11, 12 en 13 is afgebeeld. In grooten getale komen zij stellig niet voor. Ook wat deze vraag betreft, is dus nader onderzoek en vooral controle van de experimenteele onderzoekingen van INGLIS POLLOCK noodzakelijk.

Leiden, April 1915.

Anatomie. — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan van den Heer W. A. MIJSBERG: „*Over den bouw van den musculeusen buikwand der Primaten.*

(Mede aangeboden door den Heer BOEKE).

In de publicatie's, die betrekking hebben op de myologie der Primaten, worden de buikspieren meest slechts zeer vluchtig behandeld en daar, waar de behandeling een meer uitvoerige is, bepaalt die grooter uitvoerigheid zich meestal tot een uiterst nauwkeurige beschrijving van de oorsprongen dier spieren. Minder aandacht is echter geschonken aan de wijze, waarop deze spieren deelnemen aan de vorming van de rectusscheede; zelfs is mij geen publicatie bekend, waarin iets wordt medegedeeld omtrent de vergelijkende anatomie van de rectusscheede der Primaten. Toch verdient dit onderwerp meer aandacht, daar uit enkele losse mededeelingen blijkt, dat de bouw van de rectusscheede bij de verschillende geslachten der Primaten vrij aanzienlijke verschillen kan vertoonen.

Ik zal hier in 't kort vermelden de resultaten van een onderzoek over de vergelijkende anatomie van de rectusscheede der Primaten, door mij in het Ontleedkundig Laboratorium te Amsterdam verricht. In deze mededeeling zal ik de Prosimiae geheel buiten beschouwing laten en mij dus bepalen tot de Simiae (Platyrrhini en Katarrhini) en de Hominidae.

Over de Membrana abdominis intermedia.

Als eerste resultaat van mijn onderzoek kan ik vermelden, dat bij alle door mij onderzochte apen, zoowel Katarrhini als Platyrrhini

aan de vorming van de rectusscheede, behalve door de drie breede buikspieren, bovendien nog door een vierde element wordt deelgenomen. Tuschen den M. obliquus externus abdominis en den M. obliquus internus abdominis treft men n.l. aan een fascie-achtige membraan. Deze membraan is stevig, laat zich goed vrij praepareeren, onderscheidt zich dus op duidelijke wijze van het losse bindweefsel, dat men bij den mensch tusschen de breede buikspieren aantreft. In de literatuur wordt van deze membraan geen gewag gemaakt; ik wil haar als *Membrana abdominis intermedia* onderscheiden. Van deze membraan zijn de anatomische grenzen duidelijk aan te geven. In 't caudale deel sluit zich de oorsprong geheel aan aan dien van den M. obliq. int., zij ontspringt hier van de fascia lumbodorsalis, crista iliaca, spina iliaca anterior en volgt ook verder caudaalwaarts den origo van den M. obliq. int., zoodat — bij krachtige ontwikkeling der membraan — haar laatste vezels zich vasthechten aan den ramus superior ossis pubis. Soms echter is zij niet tot aan de hier opgegeven oorsprongen te vervolgen; in deze gevallen treedt zij in nauw verband tot den M. obliq. int., doordat zij ontspringt van diens perimysium externum op eenigen afstand van den origo van deze spier. In 't craniale deel is de oorsprong der membrana intermedia niet zoo scherp aan te geven: zij zet zich n.l. voort tusschen M. obliq. ext. en thoraxwand en lost zich op in het losse bindweefsel, dat zich hier bevindt. Een ribbenoorsprong is dus niet vast te stellen.

Mediaanwaarts gaat de membraan over in de rectusscheede, aan welker opbouw zij te zamen met de drie breede buikspieren deelneemt.

Welke is nu de beteekenis, die aan deze bij de apen zoo constant voorkomende membraan moet worden toegekend?

Men zou geneigd kunnen zijn de membraan te beschouwen als een verdichting van het intermusculaire bindweefsel; immers ook bij den mensch ziet men soms, dat uit het losse bindweefsel tusschen de buikspieren zich fascieachtige membranen kunnen ontwikkelen ter verhooging van de stevigheid van den buikwand. Tegen deze opvatting zijn echter bezwaren in te brengen: eerstens is op deze wijze niet in te zien, waarom bij vele Simiae wel zoo'n membraan voorkomt tusschen den M. obliq. ext. en den M. obliq. int., doch geen spoor van fascieachtig weefsel tusschen M. obliq. int. en den M. transv.; ten tweede is op deze wijze niet te begrijpen waarom de membraan zoo duidelijke anatomische grenzen bezit; ten derde pleit tegen deze opvatting de groote zelfstandigheid, die de membraan bezit. Bij de meeste Platyrrhini b.v. verloopt de membraan in 't craniale deel achter den M. rectus, in 't caudale deel er voor; zij

verandert dus haar verloop ten opzichte van deze spier en wel onafhankelijk van de buikspieren, waar tusschen zij gelegen is.

Uit deze bezwaren blijkt wel duidelijk, dat de membraan geenszins mag beschouwd worden als een eenvoudige plaatselijke verdichting van intermusculair bindweefsel. Het meest aannemelijk is wel haar te beschouwen als een rudiment van een bij lagere vertebraten op die plaats gelegen hebbende spier. Met deze hypothese zijn alle eigenschappen van de membraan — zooals haar scherpe anatomische begrenzing, haar zelfstandigheid — op ongedwongen wijze te verklaren. De juistheid dezer zienswijze wordt bovendien bewezen door een vondst bij Siamang. Bij een Siamanga syndactylus vond ik n.l. in de membraan spiervezels verloopen; deze spiervezels vormen een bundel van 8 m.M. breedte en 4,5 c.M. lengte, welke bundel gelegen is tusschen de punt van de laatste rib en de crista iliaca. Echter ontspringen de vezels niet van de rib, doch ongeveer $^3/_4$ c.M. caudaal van de punt der laatste rib verschijnen de spiervezels in de membraan. De vezels loopen nagenoeg verticaal naar beneden, hun vezelrichting stemt overeen met die van den M. obliq. ext. De vezels insereeren aan de crista iliaca, een weinig achter de spina iliaca anterior. Het spiertje bezit bovendien nog een smaller kopje, ontspringend van de fascia lumbodorsalis.

Waar nu in de richting van de ventrale mediaanlijn aan dit spiertje zich de membr. interm. direct aansluit en waar bovendien de oorsprong van de spiervezels niet aan de laatste rib gelegen is, maar de vezels een eindweegs caudaal van de rib in de membraan optreden, is 't wel duidelijk, dat dit spiertje bij Siamang de laatste rest is van een spier, die bij phylogenetisch ondere vormen op de plaats van de membraan gelegen heeft. Inderdaad weten we, dat bij Urodele Amphibiën en bij Reptiliën de buikwand samengesteld is uit meer spieren dan bij de Primaten. De ontogenie en phylogenie van de buikspieren van de lagere Vertebraten tot en met de Reptiliën is ons door de onderzoekingen van Maurer [1]) goed bekend geworden. 't Is vooral de bouw van den musculeusen buikwand der gestaarte Amphibiën, die voor ons doel van groot belang is; de buikspieren

[1]) F. Maurer, Der Aufbau und die Entwicklung der ventralen Rumpfmuskulatur bei den urodelen Amphibien und deren Beziehung zu den gleichen Muskeln der Selachier und Teleostier. Morph. Jahrb. 18 Bd. 1892.

F. Maurer. Die ventrale Rumpfmuskulatur der anuren Amphibien. Morph. Jahrb. 22 Bd. 1894.

F. Maurer. Die ventrale Rumpfmuskulatur einiger Reptilien, eine vergleichend-anatomische Untersuchung. Festschrift zum 70 Geburstage von Carl Gegenbaur, 1896.

der Visschen vertoonen nog zeer eenvoudige verhoudingen, terwijl de toestanden van de buikspieren van Anure Amphibiën en Reptiliën uit die van de Urodelen goed zijn af te leiden.

Bij de gestaarte Amphibiën komen vier zijdelingsche buikspieren voor. Het meest oppervlakkig liggen twee spieren, waarvan de vezels een schuin descendeerend verloop bezitten: een M. obliq. ext. superficialis en een M. obliq. ext. profundus. Het vezelverloop van beide spieren verschilt weinig: dat van de diepe spier is iets minder schuin. Onder de Musculi obliq. ext. treft men een M. obliq. int. met schuin ascendeerend vezelverloop aan, en abdominaal hiervan ligt de M. transversus, waarvan de vezels dwars verloopen. Maurer onderscheidt deze spieren in primaire en secundaire. De primaire spieren: M. obliq. int., M. obliq. ext. prof. en M. rectus profundus komen bij de larve voor; de secundaire: M. obliq. ext. superfic., M. transv. en M. rectus superficialis ontstaan aan het einde van het larveleven en wel door delaminatie van de jongere cellen aan de oppervlakte van de primaire spieren. Uit de ontwikkeling is duidelijk, dat de M. obliq. int. en de M. obliq. ext. prof. dorsaal samenhangen in het myotoom en zich nooit over de grens tusschen ventrale en dorsale musculatuur — de zijstreep — kunnen uitstrekken; ventraal hangen beide spieren samen in den M. rectus profundus. Hun vezelverloop gaat hier n.l. van een schuin geleidelijk over in het longitudinale van den M. rectus prof. De M. obliq. ext. superf. en de M. transv. echter kunnen zich uitbreiden dorsaal van de zijstreep en van den aanvang af bezitten zij een aponeurose, die vóór resp. achter het systeem der Musculi recti naar de linea alba verloopt.

Welke zijn nu de homologieën tusschen de buikspieren der Primaten en der lagere Vertebraten? Dat de M. transv. en de M. obliq. int. van den mensch homoloog zijn met de gelijknamige spieren bij Urodelen is wel duidelijk blijkens de overeenkomstige vezelrichting en het overeenkomstige verloop van de intercostaalzenuw tusschen beide spieren. Omtrent den M. obliq. ext. bestaan echter verschillende opvattingen. Gegenbaur rekent deze spier samen met de Musculi intercostales externi tot de laag van den M. obliq. ext. prof. der Urodelen; de M. obl. ext. superf. der Urodelen zou dan terug te vinden zijn in de Musculi serrati postici van den mensch. Volgens Eisler [1]) behooren de M. obliq. ext. en de Musculi serrati postici tot de laag van den M. obliq. ext. superficialis; de M. obliq. ext. prof. der Urodelen is terug te vinden in de Musculi intercostales externi en de „tiefe Zacken des M. obl. ext. abdominis." Hieronder verstaat Eisler smalle spierbundeltjes, welke, naar hij mededeelt, niet zelden

[1]) P. Eisler. Die Muskeln des Stammes. Jena 1912.

onder de craniale oorsprongen van den M. obliq. ext. bij den mensch voorkomen. Zij ontspringen ook van de ribben, zijn van den oppervlakkig van hen liggenden M. obliq. ext. door eenig bindweefsel gescheiden, verloopen nagenoeg transversaal en stralen eindelijk uit in het voorste blad van de rectusscheede.

De anatomie van de ventrale rompmusculatuur bij den mensch kan ons echter geen zekerheid geven omtrent de afkomst van den M. obl. ext. Waar echter bij andere Primaten tusschen deze spier en den M. obliq. int. een membraan voorkomt, die is op te vatten als de rest van een buikspier, wordt de toestand duidelijker. Oppervlakkig van den M. obliq. int. treffen we aan eerst een tot membraan gereduceerde spier en vervolgens een goed ontwikkelde spier, geheel onafhankelijk van elkaar; 't is dus zonder meer duidelijk, dat de oppervlakkigste van deze beide lagen homoloog moet zijn met den M. obliq. ext. superfic., de diepe met den M. obliq. ext. prof. der Urodelen. Derhalve is de M. obl. ext. der Primaten homoloog met den M. obliq. ext. superfic., terwijl de Membrana abdominis intermedia het homologon is van den Musculus obliq. ext. profundus der Urodelen.

Het vezelverloop van den M. obliq. ext. prof. der Urodelen wijkt weinig af van dat van den M. obliq. ext. superfic. Ook de buikspier, die bij stamvormen der Primaten op de plaats van de Membrana intermedia gelegen heeft, zal dus hoogstwaarschijnlijk in vezelrichting met den M. obliq. ext. (superficialis !) der Primaten overeengekomen zijn.

Hiermede stemt overeen, dat de vezels van den door mij bij Siamang aangetroffen „M. obliq. ext. prof." — immers zoo behoort het spiertje genoemd te worden — een verloop vertoonen, dat nagenoeg evenwijdig is met dat van de vezels van den M. obliq. ext.

Verder wil ik in dit verband nog opmerken, dat volgens Testut [1]) en Le Double [2]) door verscheidene onderzoekers onder verschillende namen en in 't bijzonder onder dien van „M. rectus lateralis" bij den mensch als variatie zijn beschreven spiertjes, gelegen tusschen de Musculi obliq. externus en internus en in vezelrichting met den M. obliq. ext. overeenstemmend. In de meest typische gevallen ontspringt deze „M. rectus lateralis" van de 9e tot de 11e rib, loopt dan bijna verticaal caudaalwaarts en insereert aan de crista iliaca. Klaarblijkelijk hebben we hier te doen met een als atavisme optredende rest van den M. obliq. ext. prof., welke spier bij den mensch

1) L. Testut. Les anomalies musculaires chez l'homme, expliquées par l'anatomie comparée, leur importance en anthropologie. Paris. 1884.

2) A. F. Le Double. Traité des variations du système musculair de l'homme et de leur signification au point de vue de l'anthropologie zoologique. Paris. 1897.

geheel in reductie is gegaan, zonder dat ook maar een membraan is teruggebleven. De variatie is beschreven onder den naam M. rectus lateralis. Deze naam, hoewel in verband met het vezelverloop van de spier zeer juist, is echter niet verkieselijk, daar zij het geheel verkeerde denkbeeld zou kunnen opwekken, dat dit spiertje in eenig verband staat met den M. rectus abdominis. Inderdaad hebben beide niets met elkaar te maken. Het verdient dus de voorkeur deze variatie te betitelen als M. obliq. ext. profundus, een naam, die, zooals de vergelijkende anatomie ons geleerd heeft, haar van rechtswege toekomt.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat ik, evenals Eisler, waarschijnlijk acht, dat de door hem beschreven diepe oorsprongen van den M. obliq. ext. (zie voor) ook als resten van den M. obliq. ext. prof. zijn te beschouwen.

Ons rest nu nog na te gaan de betrekking van de Membr. abdominis intermedia tot den M. rectus: de membraan neemt nl., zooals ik reeds mededeelde, deel aan de vorming van de rectusscheede. Bij de beschrijving van den bouw van de rectusscheede bij de verschillende apen komt dus de verhouding van de membraan tot den M. rectus tevens ter sprake.

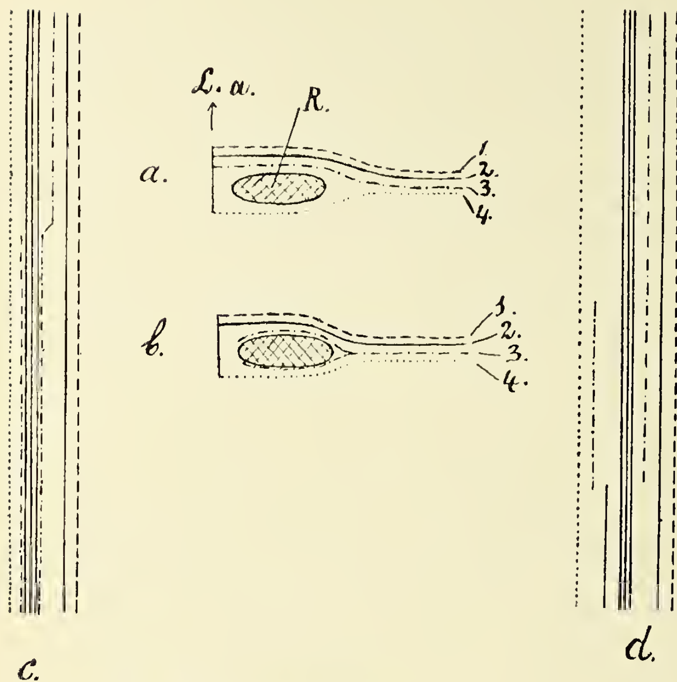
Over den bouw van de rectusscheede der Primaten.

De verhouding der vier elementen, welke de rectusscheede samenstellen, tot den M. rectus zal bij de verschillende apen in 't kort beschreven worden aan de hand van textfiguren, die schematische dwarsdoorsneden en lengtedoorsneden door de rectusscheede weergeven. In alle doorsneden is de M. obliq. ext. weergegeven door een stippellijn, de Membrana abdominis intermedia door een punt-streeplijn, de M. obliq. int. door een doorgetrokken lijn en de M. transversus door een streepjeslijn.

De bouw van de rectuscheede vertoont bij de Primaten aanzienlijke verschillen. Toch is het mogelijk al die toestanden onder één gezichtspunt te vereenigen, waarbij kunnen worden onderscheiden een meer primitieve toestand en verhoudingen, die zich van den oorspronkelijken toestand hebben verwijderd. De volgorde, waarin de rectusscheede der verschillende Primaten zal beschreven worden, is een zoodanige, dat begonnen wordt met een toestand, waarvan later zal blijken, dat hij de meest oorspronkelijke is, om te eindigen met den bouw van de rectusscheede van die apen, welke zich 't verst van den primitieven toestand hebben verwijderd.

De textfig. 1*a* stelt voor een dwarsdoorsnede door de rectusscheede van *Ateles paniscus*, dicht onder den caudalen rand van het sternum.

De M. obl. ext. (4) verloopt voor den M. rectus, de Membr. interm. (3), de M. obliq. int. (2) en de M. transv. (1) vormen het achterste blad van de scheede. Deze verhoudingen bestaan echter slechts in het craniale $^3/_8$ deel van de scheede; in 't caudale deel blijft de M. obliq. ext. voor den M. rectus, de M. obliq. int. en de M. transv. er achter, maar de Membr. interm. gaat aan den lateralen rand van den M. rectus over in het perimysium externum van deze spier



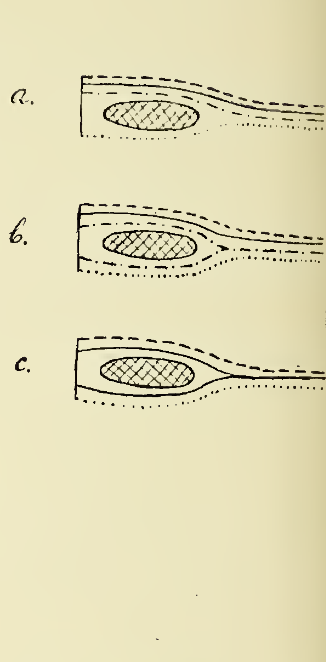


Fig. 1. Ateles paniscus.

Fig. 2. Ateles hypoxanthus.

L. a. = Linea alba.
R. = Musc. rectus abdominis.
1. = M. transversus abdominis.
2. = M. obliquus internus abdom.
3. = Membrana abdominis intermedia.
4. = M. obliquus externus abdom.

(fig. 1*b*). Deze verhoudingen blijven bestaan tot aan de symphyse. (Men vergelijke de sagittale doorsnede, fig. 1*c*).

Bij een door mij onderzochte *Ateles hypoxanthus* was de betrekking van den M. obl. int. en de Membr. intermedia tot den M. rectus een andere dan bij Ateles paniscus. De M. obliq. ext. loopt geheel vóór, de M. transv. geheel achter den M. rectus; de Membr. interm. en de M. obliq. int. verhouden zich echter in alle deelen van hun verloop niet op dezelfde wijze: in het craniale deel loopen beide achter den M. rectus (fig. 2*a*). Ongeveer 6 cM. caudaal van den

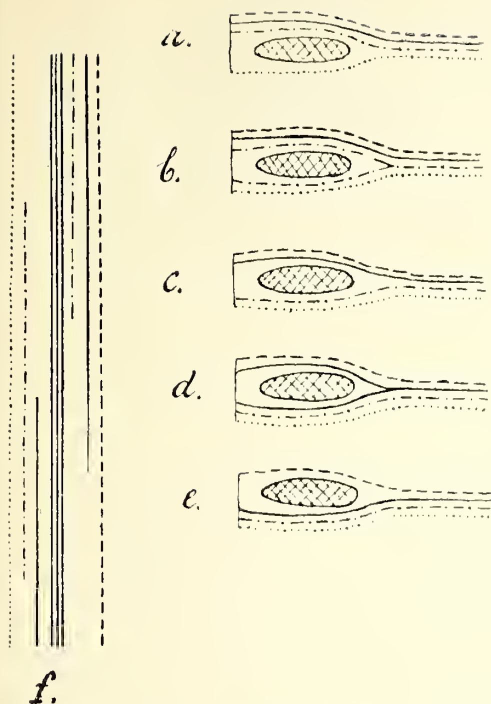


Fig. 3. Cebus capucinus.
(Schema der Platyrrhini).

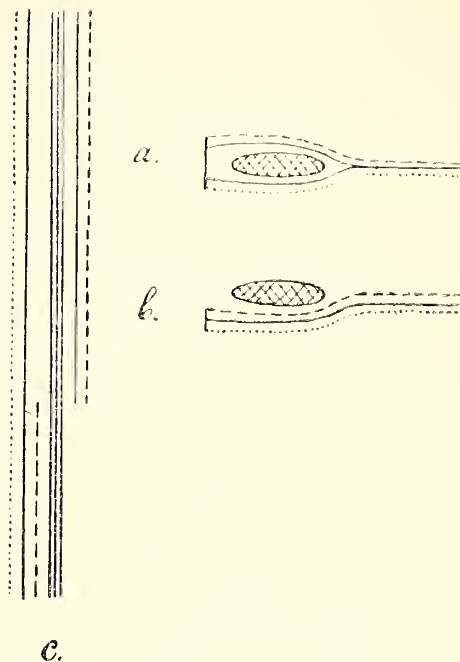


Fig. 4. Homo.

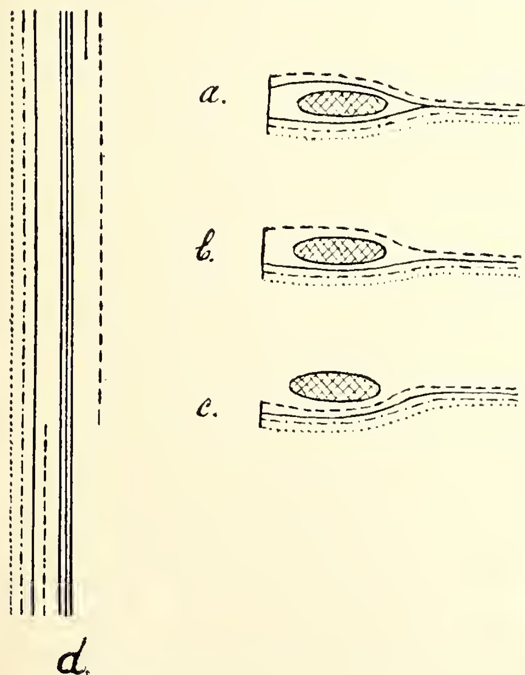


Fig. 5. Cercopithecus cynosurus.

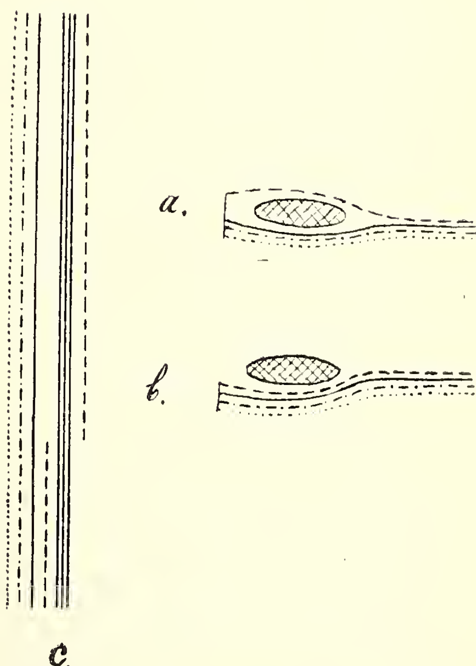


Fig. 6. Semnopithecus entellus.
(Schema der Katarrhini).

onderrand van het sternum (de totale afstand sternum-symphyse bedraagt 12 cM.) splitst de membraan zich in twee bladen waarvan een voor, een achter den M. rectus verloopt. De M. obliq. int. zendt zijn aponeurose nog steeds in het achterste blad van de scheede (fig. 2*b*). $2^1/_2$ cM. craniaal van de symphyse eindigen beide bladen van de membraan ongeveer gelijktijdig; tevens verandert de M. obliq. int. zijn verhouding ten opzichte van den M. rectus: van nu af deelt zich zijn aponeurose in twee bladen, welke den M. rectus tusschen zich vatten (fig. 2*c*). Fig. 2*d* geeft een overzicht dezer verschillende anatomische verhoudingen.

De derde figuur heeft betrekking op de rectusscheede van een *Cebus capucinus*. De M. obliq. ext. loopt geheel vóór, de M. transv. geheel achter den M. rectus. De Membr. interm. loopt in 't craniale deel, evenals de M. obliq. int., achter den M. rectus (fig. 3*a*); caudaalwaarts splitst zij zich in twee bladen, die den M. rectus tusschen zich vatten, de M. obliq. int. verandert zijn verloop ten opzichte van den M. rectus voorloopig niet (fig. 3*b*). Vervolgens verdwijnt het achterste blad en van nu af gaat de membraan over in het voorste blad van de rectusscheede (fig. 3*c*). Iets verder caudaal vertoont de M. obl. int. twee bladen (fig. 3*d*); dan verdwijnt het achterste blad, zoodat ten slotte in het caudale deel het achterste blad van de rectusscheede slechts bestaat uit de aponeurose van den M. transversus, terwijl de andere drie elementen vóór den M. rectus verloopen (fig. 3*e* en 3*f*).

Met den toestand van de rectusscheede, zooals men die bij Cebus capucinus aantreft, komt overeen de bouw van de rectusscheede van alle overige *Platyrrhine apen* (Mycetes niger, Chrysothrix sciurea en Hapale).

In figuur 4 zijn weergegeven doorsneden door de rectusscheede van den *Mensch*. De M. obliq. ext. loopt geheel voor den M. rectus, de Membr. interm. ontbreekt. Craniaal van de linea Douglasii bezit de M. obliq. int. twee bladen en loopt de M. transv. achter den M. rectus (fig. 4*a*), caudaal van de linea semicircularis verloopen de aponeurosen der drie breede buikspieren op de voorvlakte van den M. rectus (fig. 4*b* en 4*c*).

De 5e figuur heeft betrekking op de rectusscheede van een *Cercopithecus cynosurus*. Zooals uit de doorsneden blijkt, loopen de M. obliq. ext. en de membr. interm. geheel voor den M. rectus, de M. obliq. int., die ook voor den M. rectus verloopt, bezit bovendien in zijn meest craniale deel over een kleinen afstand een blad achter den M. rectus (fig. 5*a*); weldra houdt echter dit blad op (fig. 5*b*). De M. transversus, die in het craniale deel achter den M. rectus

verloopt, zendt in het caudale derde deel zijn aponeurose ook voor den M. rectus (fig. 5*c* en 5*d*).

Figuur 6 heeft betrekking op de rectusscheede van *Semnopithecus entellus*. De M. obliq. ext., de Membr. interm. en de M. obliq. int. verloopen geheel vóór den M. rectus. De M. transv. echter loopt in het craniale $^3/_4$ deel der scheede achter den M. rectus (fig. 6*a*), in het caudale vierde deel neemt de aponeurose deel aan de vorming van het voorste blad van de rectusscheede (fig. 6*b* en 6*c*). Een toestand van de rectusscheede, zooals die in figuur 6 is afgebeeld, kan als normaal voor de *Katarrhini* gelden; ik vond deze bij Cercopithecus patas, Macacus cynomolgus, Colobus gueresa, Semnopithecus entellus, Cynocephalus hamadryas, Siamanga syndactylus, Orang utan.

Uit deze korte beschrijving blijkt, dat de apen groote verschillen vertoonen, wat betreft de samenstelling van hun rectusscheede, verschillen van zulk een omvang, dat het aanvankelijk moeilijk schijnt verband te zien tusschen alle voorkomende toestanden. 't Zal dus onze taak zijn te trachten een zoodanig verband te vinden op grond van de hierboven vermelde gegevens. Wij zullen hiertoe van elk der vier elementen, welke de rectusscheede opbouwen, afzonderlijk nagaan, hoe de verhouding tot den M. rectus bij de verschillende Primaten is.

De *M. transversus* gaat bij de Platyrrhini geheel in het achterblad der scheede over; bij de Katarrhini en bij den mensch is deze toestand slechts aanwezig in het craniale deel, in 't caudale derde of vierde deel helpt de M. transv. het voorste blad van de rectusscheede vormen; bij een Macacus rhesus bezit de aponeurose bij dezen overgang een eindweegs twee bladen, bij de overige Katarrhini en bij den mensch wijzigt de M. transv. plotseling, met een scherpe lijn, zijn verloop achter den M. rectus tot één voor die spier.

De toestand van den M. transversus, zooals die zich bij de Katarrhini en bij den mensch voordoet, is zeker geen primaire. De anatomie van de rectusscheede der Amphibiën en Reptiliën leert ons toch, dat daar de M. transv. geheel achter den M. rectus verloopt en de ontogenie van de buikmusculatuur bij Urodelen doet ons inzien, dat deze toestand de primaire is. Waar nu bovendien bij alle Platyrrhini de M. transv. achter den M. rectus verloopt, kan geen twijfel meer bestaan; zeker is het verloop van den M. transversus bij de Katarrhini en bij den mensch secundair ontstaan. Bij stamvormen van de apen van de oude wereld en van den mensch heeft de M. transversus, zooals hij nog doet bij Platyrrhini, achter den M. rectus geloopen. In de phylogenetische ontwikkeling van deze primaten-

groepen is een invloed werkzaam geweest, ten gevolge waarvan de M. rectus in het caudale deel den M. transv. doorbreekt, zoodat deze laatste spier in het caudale deel dus op de voorvlakte van den M. rectus komt te liggen.

Bij de meeste Katarrhini wijzigt de M. transv. zijn verloop ten opzichte van den M. rectus plotseling, volgens een scherpe lijn; bij Macacus rhesus bezat de M. transv. bij zijn verloopswijziging over zekeren afstand twee bladen, d. w. z. de M. rectus doorbreekt hier den M. transversus niet abrupt, onder een rechten hoek, doch geleidelijk, onder een kleinen, scherpen hoek, zoodat de M. rectus een eindweegs in de massa van den M. transversus gelegen is.

De betrekking van den *M. obliquus internus* tot den M. rectus vertoont bij de verschillende apen ook groote verschillen. Bij de Katarrhini verloopt de M. obliq. int. geheel voor den M. rectus; bij Ateles paniscus daarentegen geheel achter die spier. Bij alle Platyrrhini, behalve Ateles paniscus, bij den mensch en ook bij een onderzochte Cercopithecus cynosurus treft men toestanden aan, waarbij de betrekking van de internus aponeurose tot den M. rectus in 't craniale deel een andere is dan in het caudale. Bij de meerderheid der Platyrrhini vindt men de internus aponeurose in het craniale deel achter den M. rectus verloopen en in het caudale deel voor den M. rectus: de M. rectus doorbreekt dus den M. obliq. int; meestal geschiedt de doorbreking geleidelijk, onder een scherpen hoek, zoodat de internus aponeurose een eindweegs twee bladen bezit. Bij Ateles hypoxanthus verloopt de aponeurose in 't craniale deel achter den M. rectus en omvat in het caudale deel deze spier met twee bladen; bij den mensch en bij Cercopithecus cynosurus daarentegen vertoont de M. obliq. int. in het craniale deel twee bladen en gaat caudaalwaarts geheel in het voorste blad van de rectusscheede over.

Men kan in de betrekking van den M. obliq. int. tot den M. rectus dus drie typen onderscheiden, naar gelang de M. obliq. int. geheel achter den M. rectus verloopt, geheel in het voorste blad van de rectusscheede overgaat of wel zich in het craniale deel ten opzichte van den M. rectus anders gedraagt dan in het caudale deel; de vraag rijst nu, welke dezer toestanden de oorspronkelijke is. 't Is wel duidelijk, dat de toestand van den M. obliq. int., waarbij in het craniale deel de betrekking tot den M. rectus zoo geheel anders is dan in het caudale, bij de stamvormen der Primaten niet zal hebben bestaan. Ongetwijfeld zal de betrekking van den M. obliq. int. tot den M. rectus bij hen aan een der beide andere typen beantwoord hebben; dus heeft de M. obliq. int. oorspronkelijk deelgenomen òf aan de vorming van het voorste òf van het achterste blad der rectusscheede.

Waar men nu bij den M. transversus gedwongen is aan te nemen, dat deze spier in den loop der phylogenie door den M. rectus doorbroken werd, is 't a priori zeer waarschijnlijk, dat de doorbreking van den M. obliq. int. van dezelfde oorzaak zal afhangen, die ook de verloopswijziging van den M. transv. tot gevolg heeft. Door deze eenvoudige overweging komt men reeds tot het besluit, dat vermoedelijk de M. obliq. int. oorspronkelijk achter den M. rectus verliep.

Ook de vergelijkende anatomie kan ons steun geven voor onze opvatting, dat oorspronkelijk bij de Primaten de M. obliq. int. achter den M. rectus gelegen is. Wanneer men n.l. de betrekking van deze spier tot den M. rectus bij verschillende Vertebraten beschouwt (Maurer), dan vindt men, dat bij Urodelen de M. obliq. int. continu overgaat in den M. rectus; bij de Anuren is de spier slechts bij de larve aanwezig; bij de Reptiliën echter vindt men, dat, waar een M. obliq. int. als zoodanig bestaat, hij zich heeft losgemaakt van het systeem der Musculi recti en een aponeurose bezit, die achter de rechte buikspier verloopt.

De *Membrana abdominis intermedia* neemt bij alle Katarrhini deel aan de vorming van het voorste blad van de rectusscheede: dit kan ook niet anders, daar zoowel de M. obliq. ext. als de M. obliq. int. voor den M. rectus verloopt. In geval echter, als bij Platyrrhini, in het craniale deel de M. obliq. int. achter den M. rectus ligt, ligt ook de membraan in het craniale deel achter de rechte buikspier. In het caudale deel treft men nergens de membraan achter den M. rectus aan: bij Ateles paniscus hangt ze aan den lateralen rand van den M. rectus met het perimysium externum van deze spier samen, bij de overige Platyrrhini verloopt zij in het caudale deel vóór den M. rectus.

Weer rijst de vraag welke de oorspronkelijke betrekking van de membraan tot den M. rectus is geweest. Waar men bij secundaire toestanden van de Musculi obliq. int. en transversus de membraan vóór den M. rectus vindt, bij den primairen toestand daarentegen ziet, dat de membraan — in het craniale deel tenminste — achter den M. rectus verloopt, mag men vermoeden, dat waarschijnlijk de Membr. abdominis intermedia oorspronkelijk achter den M. rectus heeft gelegen. In deze opvatting wordt men versterkt door overwegingen van denzelfden aard als die, welke wij bij den M. obliq. int. mededeelden; slechts het vergelijkend anatomische argument moet hier achterwege blijven.

De *M. obliquus externus* verloopt bij alle onderzochte Primaten voor den M. rectus.

Aan den opbouw van de rectusscheede, zooals stamvormen van de tegenwoordig levende Simiae en van den mensch bezeten hebben, zullen de vier elementen, welke die scheede samenstellen, op dusdanige wijze hebben deelgenomen, dat de M. obliq. ext. voor den M. rectus verliep, terwijl de drie andere elementen het achterblad van de rectusscheede vormden. In de phylogenetische ontwikkeling trad echter een invloed op, die verandering bracht in dezen bouw, tengevolge waarvan de M. rectus de neiging ging vertoonen de drie achter hem liggende elementen te doorbreken. Deze doorbreking begint in 't caudale deel. De eerste verandering, die optreedt, bestaat dan ook daarin, dat de Membr. intermedia in het caudale deel voor den M. rectus komt te liggen. Terwijl het doorbrekingsproces aan de membraan verder voortschrijdt, gaat ook de M. obliq. int. in het caudale deel zijn verloop ten opzichte van den M. rectus wijzigen.

Wanneer dan het caudale eind van den M. rectus tusschen de Musculi obliq. int. en transv. is komen te liggen, kan het doorbrekingsproces zich ook over den M. transversus gaan uitstrekken. De verloopswijziging van den M. transv. bepaalt zich steeds tot het caudale deel, de doorbreking van de Membr. interm. en van den M. obliq. int. door den M. rectus kan echter een volledige worden, d. w. z. de doorbreking kan zoo ver gaan, dat beide elementen ten slotte geheel voor den M. rectus komen te liggen.

In de phylogenetische ontwikkeling, die de verschillende genera der Primaten doorloopen hebben, heeft de factor, die de topographie der breede buikspieren tot den M. rectus wijzigde, zich in verschillende mate doen gelden, zoodat de tegenwoordig levende Primaten zich op allerlei phasen van het omvormingsproces bevinden.

De oorspronkelijke toestand van Membr. interm., M. obliq. int. en M. transv. is het minst gewijzigd bij Ateles paniscus. Bij dezen aap vertoonen de M. transv. en de M. obliq. int. nog hun oorspronkelijke betrekking tot den M. rectus; de Membr. interm. ligt in 't craniale deel ook achter den M. rectus, gaat dan echter over in het perimysium externum van die spier. Deze verhouding moet men opvatten als een toestand, waarbij de M. rectus in de massa van de membraan gelegen is, m. a. w. er bestaat hier een beginnende doorboring van de membraan door den M. rectus. Bij de overige Platyrrhini is het doorbrekingsproces verder gegaan dan bij Ateles paniscus en de membraan ligt dan in het caudale deel voor den M. rectus. Tevens heeft zich bij hen het doorbrekingsproces over den M. obliq. int. uitgestrekt; de M. transversus loopt echter nog geheel achter den M. rectus.

De apen van de oude wereld hebben zich in den bouw van hun

rectusscheede het verst van den oorspronkelijken toestand verwijderd: bij hen is de doorbreking van de Membr. interm. en van den M. obliq. int. volledig, terwijl de M. transv. in het caudale deel ook zijn verloop ten opzichte van den M. rectus wijzigt. De bouw van de rectusscheede van den mensch vormt de verbinding tusschen die van Platyrrhini en Katarrhini. Deze scheede is minder oorspronkelijk dan die der Platyrrhini, daar bij den mensch het doorbrekingsproces zich ook over den M. transversus uitstrekt, doch, omdat de doorbreking van den M. obliq. int. door den M. rectus nog niet volledig is, is zij tevens oorspronkelijker dan die der Katarrhini.

De linea semicircularis Douglasii is de lijn, volgens welke de transversus aponeurose haar verloop ten opzichte van den M. rectus wijzigt; zij wordt gevormd door de laatste vezels van den M. transversus, welke zich achter den M. rectus naar de linea alba begeven. (Bij den mensch nemen bovendien de laatste vezels van het achterblad van de aponeurose van den M. obliq. int. aan de vorming van de linea deel). Bezit van een linea Douglasii wil dus zeggen, dat het doorbrekingsproces, dat zich in de rectusscheede voltrekt, zoover is gevorderd, dat ook de M. transversus in het caudale deel door den M. rectus wordt doorbroken. Door deze uiteenzetting wordt nieuw licht geworpen op de duistere vraag naar de beteekenis der linea, een vraag, die, niettegenstaande de verschillende hypothesen, die ter verklaring van dit verschijnsel in het dorsale blad van de rectusscheede zijn opgesteld, nog geen bevredigende oplossing heeft gevonden. Dit behoeft ons geenszins te verwonderen, daar immers alle onderzoekers, die zich met deze vraag tot nu toe bezighielden, de vorming van de linea Douglasii beschouwden als een op zichzelf staand proces, onbekend als zij waren met de hierboven medegedeelde overwegingen, waaruit blijkt, dat de vorming van de linea slechts een onderdeel is van een omvangrijker proces, dat zich in de rectusscheede voltrekt.

Van de verschillende theoriën, die omtrent de beteekenis van de linea Douglasii zijn opgesteld, heeft zich die van Gegenbaur de meeste bekendheid verworven. Zijn hypothese, waarin de opvattingen van Retzius en Henle vereenigd zijn, stelt de Vesica urinaria en de Vasa epigastrica inferiora aansprakelijk voor het optreden der linea Douglasii.

Tegen deze theorie zijn, evenals tegen die van Douglas en Solger bezwaren ingebracht, uit welke wel besloten moet worden tot de onjuistheid dezer hypothesen. Onaangevochten staat op het oogenblik

slechts de theorie van EISLER[1]), die gesteund wordt door de resultaten van ontogenie en vergelijkende anatomie. EISLER zoekt de oorzaak van het ontstaan van de linea in de als processus vaginalis aangeduide uitstulping van den voorsten buikwand, doordat deze de vezels van de Musculi obliq. int. en transversus, die craniaal van den processus achter den M. rectus verloopen, dwingt daar, waar de processus zich bevindt, naar ventraal te wijken en zich voor den M. rectus te begeven.

't Is wel duidelijk, dat de hypothese van EISLER niet juist kan zijn, daar ook zij slechts een oorzaak tracht te vinden voor de doorbreking van den M. transversus door den M. rectus; evenals alle voor haar opgestelde theorieën beschouwt zij de vorming van de linea Douglasii als een op zichzelf staand proces, terwijl men haar slechts moet beschouwen als de laatste phase van het doorbrekingsproces, dat zich in de rectusscheede voltrekt.

Het is dan ook volkomen irrationeel voor de vorming van de linea Douglasii een oorzaak op te geven, die niet tevens de overige in den bouw van de rectusscheede optredende veranderingen verklaart. De vraag naar de oorzaak van de linea semicircularis moet vervangen worden door de vraag naar de verklaring van de neiging, welke de M. rectus bezit de drie elementen, welke oorspronkelijk het achterste blad van de rectusscheede vormden, te doorbreken. Nadere onderzoekingen zullen misschien een antwoord op deze vraag kunnen geven; voorloopig is slechts het feit van de doorbreking vast te stellen.

Plantkunde. — De Heer WENT biedt een mededeeling aan van den Heer en Mevrouw Dr. W. en J. DOCTERS VAN LEEUWEN-REIJNVAAN: *„Over de ontkieming van de zaden van enkele Javaansche Loranthaceae.”*

(Mede aangeboden door den Heer MOLL).

1. *Inleiding.*

Over de Javaansche Loranthaceae zijn slechts enkele onderzoekingen gepubliceerd. Het laatste onderzoek, verricht door KOERNICKE[2]), verscheen eenige jaren geleden in de Annales du Jardin botanique de Buitenzorg. Daarin wordt hoofdzakelijk over het leven van de

[1]) In „P. EISLER. Ueber die nächste Ursache der Linea semicircularis Douglasii. Verhandl. der anat. Gesellschaft 1898” vindt men alle hier aangeduide theorieën over de oorzaak der linea beschreven.

[2]) M. KOERNICKE, Biologische Studien an Loranthaceae. Ann. d. Jard. Bot. de Buitenzorg. 3e Supplément deel III, blz. 665. 1910.

volwassen planten gesproken. Reeds lang, voordat dit artikel van KOERNICKE verschenen was, waren wij nu en dan bezig geweest met het nemen van proeven over de ontkieming van verschillende Loranthussoorten. De Heer KOERNICKE schreef ons (in 1911), dat hij ook over deze ontkieming materiaal van Java medegenomen had, en daarover spoedig mededeelingen zou doen. Daarna hebben wij het onderzoek laten varen, maar van KOERNICKE hoorden of zagen wij niets. Toen hebben wij het onderzoek weer opgevat en zoodoende een vrij groote hoeveelheid materiaal kunnen verzamelen.

Eenigen tijd geleden kregen wij nu echter bericht, dat KOERNICKE in Weenen een voordracht over dit onderwerp gehouden had, maar een verslag daarvan ontvingen wij niet, zoodat wij ook nu nog niet weten, wat in deze voordracht behandeld is geworden. Voorloopig denken wij er dus niet aan een volledig overzicht te geven van de door ons verrichte onderzoekingen. Hetgeen wij gevonden hebben over de ontkieming vormt echter een afgesloten geheel. Dit gedeelte kan dan waarschijnlijk het artikel van KOERNICKE bevestigen of uitbreiden. Later zal nog wel gelegenheid bestaan op een en ander terug te komen.

Enkele aanteekeningen over de ontkieming van deze plantensoorten zijn gegeven in het werk van GOEBEL [1]) en ook WIESNER [2]) bespreekt enkele punten.

Zooals bekend is, zijn de vruchten of beter schijnvruchten van de Loranthussoorten éénzadig. De vruchtwand is sappig en bevat veel suiker. De zaadwand is zeer dun en omgeven door een dikkere of dunnere laag slijm, die bij enkele soorten zeer kleverig is, b.v. bij Loranthus pentandrus. Binnen de zaadhuid ligt het kiemwit en in de lengteas hiervan bevindt zich de groen gekleurde kiem. Deze kiem bestaat uit een hypocotyl en twee kleine, dunne zaadlobben.

Ons stond ter beschikking materiaal van Viscum articulatum L. en orientale Bl., verder van Loranthus de volgende soorten, waarvan de namen door de vriendelijkheid van Dr. J. J. SMITH werden vastgesteld: vooreerst een soort met N°. 5 aangeduid, die waarschijnlijk identiek is met L. subumbellatus Bl., verder Loranthus chrysanthus Bl., L. fasciculatus Bl., L. pentandrus L., L. ferrugineus Bl., een soort met N°. 6 aangeduid, die overeenkomst heeft met L. Schultesii Don. en met L. atropurpureus Bl., doch waarvan de bloemen grooter en

---

[1]) K. GOEBEL, Pflanzenbiologische Schilderungen. Teil I, 1889, blz. 156.

[2]) J. WIESNER, Vergleich. physiol. Studien über die Keimung europäischer und tropischer Arten von Viscum und Loranthus, Sitz. Ber. d. Kais. Ak. d. Wissensch. Wien, Bd. 103. Abt. I. 1894, blz. 403.

de bladeren minder behaard zijn, verder N°. 8, die waarschijnlijk identiek is met L. fuscus Bl. en eindelijk L. praelongus Bl.

Het is niet altijd gemakkelijk om een voldoenden voorraad rijpe vruchten te verzamelen. Verschillende vogels zijn zeer verzot op de vruchten en zoeken deze vooral in de vroege morgenuren. Bovendien eten zij de zaden, voordat ze geheel rijp zijn. Door afsluiting van de planten of door de vruchten te verzamelen van planten, die sterk bezet waren met de groote roode, zeer bijtlustige boommieren, de Oecophila smaragdina Em., die blijkbaar door de vogels vermeden worden, slaagden wij erin een voldoende hoeveelheid vruchten bijeen te krijgen.

In het begin leek het ons toe, dat de ontkieming der verschillende Loranthaceae zeer verschillend verloopt, maar nader onderzoek leerde ons, dat er een aantal typen bij deze ontkieming te onderscheiden zijn, die gemakkelijk uit elkaar zijn af te leiden.

2. *Viscum articulatum L.*

Zooals bekend is, vindt men deze plant bijna uitsluitend woekerend op Loranthus pentandrus. Toch worden gevallen vermeld, waarin deze plant ook op ander gastheeren gevonden zou zijn. Mij is dit met zekerheid slechts één maal gebeurd. De Viscum-plantjes waren op een jong boompje van een Symplocossoort op het Tolamaja-gebergte in zulken getale op de takken en den stam uitgegroeid en ze hadden zoo'n eigenaardige habitus, dat wij ze eerst niet herkenden.

Soms meent men, dat men een V. articulatumplant gevonden heeft, die niet op Loranthus groeit, maar dan blijkt gewoonlijk bij nader onderzoek, dat dit wel het geval is. De bladeren van den Loranthus worden dikwijls door rupsen (Delias-soorten) totaal weggevreten. Alleen microscopisch onderzoek van den tak, waarop de Viscum groeit, geeft dan zekerheid.

Wij hebben verschillende malen zaden van deze Viscum-soort op allerlei planten uitgezaaid, maar geen enkele daarvan is opgekomen. Zet men de zaden op Loranthus-pentandrus-planten, dan slaagt de ontwikkeling met groote zekerheid. Wat de reden daarvan is weten wij niet.

De vruchten zijn ongeveer bolrond en wit van kleur. De zaden zijn sappig en plat, 3 bij $2^1/_2$ m.M. en ongeveer $^1/_2$ m.M. dik. Ze kleven gemakkelijk vast en de ontkieming gaat tamelijk snel. Den eersten dag nadat de zaden zijn uitgezet, is er nog niet veel verandering te bespeuren. Den tweeden dag ziet men een klein groen puntje uit den rand van het zaad te voorschijn komen. Dit ontwikkelt

zich langzamerhand tot een dun groen draadje van ongeveer $^1/_2$ m.M. lengte. Het uiteinde hiervan kromt zich naar den tak van den gastheer toe tengevolge van negatieve heliotropie, hetgeen men gemakkelijk kan aantoonen en wat dan ook reeds lang van de Europeesche Viscum bekend is. Het groene draadje is niets anders dan de uitgegroeide hypocotyl van het kiemplantje. De top hiervan hecht zich tegen de schors van den gastheer vast en het uiteinde begint dan een weinig op te zwellen tot een klein hechtschijfje.

In dezen toestand van ontwikkeling blijft het zaad soms verscheidene weken lang zitten. Het zwelt daarbij op, zoodat het ronder wordt. Na ongeveer vier weken (in den regentijd wat vroeger, in den drogen tijd wat later) laat het zaad van de onderlaag los, waarna de hypocotyl zich gaat strekken. Het zaad staat dan op een recht groen steeltje. De zaadlobben zuigen nu het voedsel uit het kiemwit, de zaadhuid verschrompelt en valt af en de beide zaadlobben buigen zich van elkaar. Ondertusschen is ook de boorwortel in de schors van den gastheer binnengedrongen en begint de plant haar eigenlijke levenswijze.

In vergelijking met de Europeesche Viscumsoort geschiedt de ontkieming snel en vooral de verdere ontwikkeling verloopt veel vlugger, maar bij de door ons onderzochte Loranthus-soorten geschiedt de ontwikkeling van het zaad nog veel sneller.

3. *Viscum orientale Bl.*

Deze plant is in onze omgeving niet zoo algemeen als de vorige soort. Wij konden dan ook niet over veel materiaal beschikken.

De vruchten en zaden lijken veel op die van Viscum articulatum, maar ze zijn iets kleiner. De ontkieming verloopt geheel op dezelfde wijze, maar gaat iets langzamer. Zaden, welke 26 November waren uitgezet, vertoonden vier dagen later het begin van den groei van de hypocotyl. Op den 6^{den} December was de top van de hypocotyl tegen de onderlaag aangekomen. Van een verdikking van het uiteinde was niets te bespeuren. Eind Januari had de hypocotyl zich weer gestrekt en een paar weken later kwamen eerst de zaadlobben uit het zaad te voorschijn.

4. *Loranthus-soorten.*

Onder de door ons onderzochte Loranthussoorten kan men, wat betreft de wijze van ontkieming drie typen onderscheiden. In het eenvoudigste geval verloopt de ontkieming ongeveer op dezelfde wijze als bij Viscum.

Op welke wijze de ontkieming van de Europeesche Loranthussoort geschiedt, daarvan hebben wij in de ons ten dienste staande literatuur geen opgaven kunnen vinden. H. YORK [1]) beschrijft de ontwikkeling van een Amerikaansche Loranthacea: Phoradendron flavescens Nutt., waarvan de ontkieming zooals wij nog nader aantoonen zullen, in veel opzichten met die van de door ons onderzochte L.-soorten overeenstemt.

5. *Loranthus subumbellatus Bl.* (?)

Deze Loranthussoort komt zeer veel voor, zoowel in de laagvlakte als in de bergstreken. De planten groeien op allerlei gastheeren, maar zijn in tegenstelling met de meeste andere soorten van dit geslacht ook dikwijls op Ficussoorten te vinden. Ze vallen nogal in het oog, door het heldergroene loof en de heldergele kleur van de rijpe vruchten. Deze vruchten zijn tonvormig, aan beide einden puntig toeloopend. Ook de groene zaden zijn tonvormig en omgeven door een dikke laag sappig vruchtvleesch. De lijmlaag is niet zoo sterk ontwikkeld, als bij de andere Loranthus-soorten en men vindt deze eigenlijk alleen aan het eene uiteinde van het zaad bevestigd.

Dit is het gedeelte van het zaad, dat in de vrucht naar den vruchtsteel toegekeerd is. De zaden kleven dan ook niet op hun zijkant vast, maar aan het uiteinde, en de verbinding met de onderlaag is niet zoo stevig, als bij de andere soorten. Na een flinke regenbui kan men de zaden soms aan een slijmdraad zien hangen, losgeweekt van de onderlaag. Bij het droogworden komen ze dan gewoonlijk weer tegen den stam aan. Na een dag is het slijm echter zoo hard geworden, dat het zaad op de plaats blijft zitten. Aan de van de onderlaag afgekeerde zijde vertoont het zaad een vijftal kleine, weeke, witte uitsteekseltjes, die als een kransje om den top geplaatst staan. Neemt men deze stukjes weg, dan komt het uiteinde van het kiemwit te voorschijn en de top van de hypocotyl.

De kiem bestaat namelijk uit een goed ontwikkelde hypocotyl, waarvan het uiteinde reeds in het zaad tot een klein aan den top kleverig hechtschijfje is verbreed, en twee zaadlobben. Deze laatste zijn evenals de geheele kiem heldergroen van kleur en ongeveer 1 m.M. lang. De ontkieming van deze zaden gaat bijzonder vlug. Zoodra het zaad aan een tak vastgekleefd is, begint de top van de hypocotyl tusschen de weeke uitsteekseltjes door naar buiten te komen. Na 24 uur steekt de hypocotyl al een of twee m.M. uit het

[1]) H. YORK. The anatomy and some of the biological aspects of the „American" Mistletoe. Bull. of the University of Texas. No. 20. 1909.

zaad. Geleidelijk groeit de hypocotyl verder en wordt tot een 5—7 m.M. lang groen draadje. De top wordt breeder en breeder en steeds kleveriger. Na 36 uur ziet men een kromming van het draadje ontstaan en gewoonlijk is na twee dagen de onderlaag reeds bereikt. De schijf is dan aan de oppervlakte hiervan vastgekleefd en wordt daarbij zeer veel breeder.

Na eenige dagen laat de lijmlaag, waarmede het zaad aan de onderlaag was vastgekleefd los, en de hypocotyl begint zich nu weer te strekken. Het zaad wordt zoodoende van den tak afgetrokken en staat dan recht op een groen steeltje van 7—9 m.M. lengte. Het kiemwit wordt nu opgezogen en de zaadhuid valt na eenige dagen af, waarna de twee zaadlobben zich vlak uitspreiden.

Hiermede is de eigenlijke ontkieming afgeloopen. Ondertusschen heeft de boorwortel zich een weg in den gastheer gezocht.

Zooals men uit bovenstaande beschrijving zien kan, ontwikkelt deze Loranthus-soort zich ongeveer op dezelfde wijze als de Viscum.

Een duidelijke afbeelding van de ontkieming van dezen Loranthus vindt men in het bekende, reeds geciteerde werk van GOEBEL [1]). De naam van den besproken Loranthus wordt in dit werk echter niet opgegeven.

6 en 7. *Loranthus spec. 6 en L. chrysanthus Bl.*

De eerste Loranthussoort is op sommige plaatsen in de buurt van Semarang, vooral op verwaarloosde koffieplanten van de inlandsche bevolking, zeer algemeen. De tweede soort vonden wij in grooten getale op de hellingen van den Merbaboe en den Telamaja op 1000—2000 M. hoogte. De vruchten van beide soorten lijken, evenals de planten zelf, zeer veel op elkaar. Die van L. spec. 6 zijn wat kleiner en minder dicht met bruine schubben bedekt. De vruchten zijn peervormig met een tamelijk langen steel, die bij het rijp worden sterk gekromd wordt. De kleur van de rijpe bessen is oranjebruin. Zij worden met graagte door vogels gegeten, die de vruchten geheel inslikken. De zaden komen dan met de faeces naar buiten en kunnen soms in hoopjes bij elkaar op de boomtakken vastkleven.

De vorm van het zaad is anders, dan die van de vorige Loranthus-soort. Dat was op een dwarse doorsnede rond, terwijl de doorsnede van een L. spec. 6. zaad vierkant is. Aan het eene uiteinde is het breed en hier vindt men in het verlengde van de vier kantlijnen vier kleine, sappige, witte uitsteekseltjes. Aan den anderen kant loopen de zaden langzamerhand smaller toe en eindigen in een langen

[1]) R. GOEBEL loc. cit blz. 156. Figuur 64 A.

dunnen witten steel. Deze steel is het centrale gedeelte van den vruchtsteel. Ofschoon dit witte steeltje gemakkelijk afbreekt, ziet men het buiten bij de ontkiemende zaden bijna altijd. Deze zaden hebben dan het geheele darmkanaal doorloopen. Om het zaad zelf en het steeltje bevindt zich een dunne, maar zeer kleverige, gedeeltelijk groene lijmlaag, waardoor de zaden van deze Loranthussoorten zeer stevig aan hun onderlaag vastgehecht zijn.

Het grootste gedeelte van het zaad bestaat uit een wit endosperm, waarin de kleine groene kiem gelegen is. Deze kiem bestaat uit een korte, dunne, rolronde, puntig eindigende hypocotyl en twee zeer kleine zaadlobben. Zij zijn betrekkelijk moeilijk te onderscheiden, samen vormen zij als 't ware een verlengsel van de rolronde hypocotyl. Deze laatste, waarvan de top in tegenstelling met die van de vorige Loranthus-soort in het geheel niet verbreed is, ligt geheel binnen den zaadwand. De zaadwand is echter in het midden, juist op de plaats, waar de hypocotyl tegen den wand aanligt, doorboord. Het gaatje is klein en zeer moeilijk te zien, maar toch groot genoeg om de dunne hypocotyl een doorgang te verschaffen.

De ontkieming verloopt vrij snel. Het begin daarvan is moeilijk te zien door de taaie, groene lijmlaag. Men moet deze met een naald verwijderen, wat eerst goed mogelijk is, als men de zaden eenigen tijd in water te weeken heeft gezet. Enkele uren nadat het zaad is vastgekleefd, begint de top van de hypocotyl naar buiten te komen en den volgenden dag ziet men reeds duidelijk een fijn groen puntje uit het gaatje in den zaadwand naar buiten steken.

Zoodra dit een halve m.M. uit het zaad te voorschijn gekomen is, begint het groeiende stengeltje zich naar de onderlaag toe te keeren. Het groeit daarbij dicht langs den zaadwand, zoodat men het door de lijmlaag niet volgen kan. Daarna buigt het zich veelal nog verder om en groeit een klein eindje tusschen den zaadwand en de onderlaag in. De top van de hypocotyl wordt niet verbreed en legt zich dan ook niet met de uiterste spits tegen de onderlaag aan, maar met den zijkant. Langzamerhand ontstaat dan een verbreeding van dat deel van de hypocotyl, dat tegen den tak aangelegen is. De hypocotyl wordt nu als 't ware uit de zaadhuid naar buiten getrokken en de zaadlobben komen met hun basis ook uit het zaad te voorschijn. Maar het grootste deel van de zaadlobben blijft toch in het zaad verborgen. De bovenzijde van de hypocotyl en de basis van de zaadlobben komen spoedig ook uit de lijmlaag te voorschijn en zijn door hun heldergroene kleur zeer goed te zien. Dit stadium bereikt het zaad na twee of drie dagen al naar gelang van de omstandigheden. Nog een dag later komt aan de bovenzijde van de

hypocotyl een klein groen puntje te voorschijn, en daarna nog een. Dit blijken na korten tijd de eerste groene blaadjes van de plant te zijn. Eerst dachten wij aan de ontwikkeling van adventiefknoppen. De zaak is echter veel eenvoudiger. De twee zaadlobben wijken aan hun basis een weinig uit elkaar, zoodat een fijne spleet zichtbaar wordt, en uit deze spleet komt het uitgroeiende vegetatiepunt van de kiem te voorschijn. Meestal draait de kiem zich bij het naar buiten komen zoodanig, dat de spleet tusschen de beide zaadlobben naar boven gekeerd is. Maar toch vindt men ook gevallen, waarbij deze opening meer zijdelings ligt. In dat geval komen de blaadjes natuurlijk zijdelings te voorschijn.

De beide blaadjes groeien zeer langzaam verder en de hypocotyl verbreedt zich tegelijkertijd. Na enkele weken dringt daarna de boorwortel in de schors van den gastheer binnen.

8. *Loranthus fuscus Bl.* (?)

Deze soort vonden wij in grooten getale woekerend op Lespedeza cytisoides-planten, die tegen de hellingen van het Merbaboegebergte op 2000—2500 Meter hoogte menigvuldig voorkwamen. Wat groeiwijze betreft herinnert deze Loranthussoort aan de beide vorige planten, maar de bladeren zijn niet beschubd en de bloemen en vruchten zijn veel kleiner. De zaden zijn ook vierkant en vertoonen geheel denzelfden bouw als die van Loranthus spec. 6. De kleeflaag was eveneens hetzelfde, en de eerste stadia van de ontkieming — wij bleven gedurende twee dagen op den top van den Merbaboe — eveneens.

9. *Loranthus fasciculatus Bl.*

Op een reusachtige Ficus retusa-boom in de buurt van Getasan, een plaatsje op ongeveer 1100 Meter hoogte gelegen aan den voet van den Merbaboe, vonden wij een Loranthussoort, die opviel door de kleine bladeren en de aan den voet donkerrood gekleurde bloemen.

De vruchten geleken in vorm op die van L. subumbellatus, maar waren iets kleiner en prachtig rood als aalbessen. Het vruchtvleesch was bijzonder rijk ontwikkeld, zoodat de zaden zeer klein waren, nog geen 2 mM. lang. Bovendien was de kleeflaag niet zoo sterk ontwikkeld. Ook de zaden van deze soort waren vierkant, de kanten echter min of meer afgerond. Wij konden de ontkieming slechts gedurende enkele dagen nagaan. Deze eerste stadiën kwamen volkomen met die van de drie vorige Loranthussoorten overeen.

10. *Loranthus pentandrus L.*

Deze soort is tenminste in Semarang de algemeenste Loranthus. Het is een forsche plant, die zeer snel groeit en waarvan de Meterlange stengels voor het grootste gedeelte van de takken van hun gastheer naar beneden hangen. De vruchten zijn vrij groot, ongeveer 10 mM. lang en 4—5 mM. dik. Ze zijn afgestompt kegelvormig en oranjerood van kleur. Men vindt ze echter zelden in volkomen rijpen toestand aan de planten, daar de vogels de nog groene, bijna rijpe vruchten eten. De ontkieming van deze bijna rijpe vruchten gaat echter evengoed als die van de volkomen rijpe exemplaren. Natuurlijk zijn de laatste iets vroeger klaar, maar de ontkieming gaat bij deze soort zoo snel, dat men er weinig van merkt.

In tegenstelling met de vruchten van de vorige Loranthussoorten, die gewoonlijk door de vogels geheel worden ingeslikt en wier zaden dan met de uitwerpselen van de vogels op de takken van den gastheer terecht komen, worden de vruchten van L. pentandrus meestal door de vogels een voor een ontschild. Daarna strijken de dieren, gewoonlijk lijstersoorten, de zeer kleverige zaden met hun bek aan de takken af. Het spreekt van zelf, dat op deze wijze de kans, dat de zaden op een voor hun ontwikkeling geschikte plaats terecht komen, veel grooter is, dan het bij de vorige soorten het geval was. Men vindt ze natuurlijk dikwijls op de takken van Loranthus pentandrus zelf en ontkiemende zaden en jonge kiemplanten kan men daarop dan ook altijd in grooten getale vinden. Ditzelfde feit werd ook door Koernicke [1]) gekonstateerd. Maar dat wil niet zeggen, dat men nu kan spreken van het woekeren van Loranthus op Loranthus zelf. De door Koernicke afgebeelde gevallen zijn alle slechts kiemplanten. Volwassen Loranthusplanten op een andere Loranthussoort groeiende heb ik dan ook nog niet aangetroffen. Kiemplanten vindt men ook dikwijls op doode takken, die, daar ze bladerloos zijn, een geliefd steunpunt voor de vogels aanbieden. Maar daarom kan men nog niet zeggen, dat de Loranthussoorten ook op dood hout kunnen parasiteeren.

De zaden zijn in vergelijking met de grootte van de vrucht betrekkelijk klein, ongeveer 4—5 m.M. De zaadhuid is evenals bij de andere soorten zeer dun, en omsluit een groote hoeveelheid kiemwit. Aan het uiteinde, dat in de vrucht naar den top toegekeerd is, bevinden zich vijf ongeveer 3 m.M. lange slijmerige en draadvormige uitsteeksels, die den top van het zaad bedekken, en waardoor het zaad dus schijnbaar een lengte van 7 m.M. heeft. Men kan ze zonder

---

[1]) M. Koernicke. loc. cit. blz. 690.

schade voor de ontkieming van het zaad afnemen en ook door de vogels gebeurt dit dikwijls. De groene top van de hypocotyl komt dan te voorschijn, die dus een weinig uit het zaad naar buiten steekt. Deze top is reeds flink gezwollen, wanneer de vrucht nog niet geheel rijp is. De kiem is in vergelijking met de hoeveelheid kiemwit betrekkelijk klein te noemen. Ze bestaat uit een korte hypocotyl, die, zooals reeds gezegd is, aan het vrije uiteinde tot een knobbel is opgezwollen en een paar zeer korte, platte zaadlobben, die ongeveer tot aan het midden van het kiemwit reiken.

Kleeft men de zaden op een tak, dan ziet men na een paar uren, tenminste als het niet regent, dat de slijmerige uitsteeksels van het zaad beginnen te verdrogen en de groene knobbel van de hypocotyl wordt zichtbaar. Deze knobbel zwelt tegelijkertijd op en groeit daarbij met een zijkant naar den tak toe, zoodat een groote opzwelling aan het uiteinde van het zaad ontstaat, die met de onderzijde tegen den tak aankomt en daaraan vastkleeft. Dit gebeurt in den loop van een tot drie dagen. Langzamerhand wordt ook dat gedeelte van de hypocotyl, dat in het zaad verborgen was, door den groei van het voorste gedeelte uit het zaad getrokken, maar omdat dit verborgen gedeelte zeer kort is, merkt men hiervan in het begin zeer weinig. De basis van de beide zaadlobben komt dan ook even te voorschijn, en de eindknop, die tusschen beide zaadlobben verborgen is, groeit uit. Eerst verschijnt een blaadje, daarna een volgend. Maar deze groei gaat veel langzamer, dan het begin van de ontkieming. Na een paar weken zijn ze gewoonlijk één c.M. lang. Eerst als de stengel begint uit te groeien, wat soms pas na een paar maanden geschiedt, verloopt de ontwikkeling weer in een vlugger tempo. Ondertusschen is de witte boorwortel reeds lang in den gastheer binnengedrongen.

11. *Loranthus praelongus Bl.*

Dit is de grootste door ons op Java gevonden Loranthus-soort. Zij kan op allerlei boomsoorten groeien, maar het meeste vonden wij haar op Ficus-planten en ook op Ficus elastica. Exemplaren met naar beneden hangende takken van 4—5 M. lengte zijn niet zeldzaam. De bloeiwijzen zijn dichte gedrongen aren. De bloemen zijn zeer lang en oranjegeel van kleur. De vruchten zijn ongesteeld, wel even breed als die van de vorige soort, maar iets korter. Ook de zaden zijn wat meer gedrongen. De bouw daarvan stemt volkomen met die van Loranthus pentandrus overeen en ook de ontkieming geschiedt op dezelfde wijze.

12. *Slot.*

De eerste indruk, dien men van de ontkieming der verschillende Loranthussoorten krijgt, is, dat deze zeer verschillend bij de verschillende soorten verloopt. Maar het onderzoek leerde, dat dit slechts schijnbaar zoo was.

De ontkieming van de beschreven Viscumsoorten, die geheel met die van Viscum album overeenkomt, zou men als het meest eenvoudige stadium kunnen beschouwen. Men kan deze ontkieming vergelijken met die van verschillende epiphytenzaden, zooals door GOEBEL[1]) reeds is opgemerkt. Ook bij Aeschynanthus-soorten[2]) en bij Dischidia-soorten[3]) komt eerst de hypocotyl uit het zaad te voorschijn. Deze buigt zich naar de schors van den gastheer toe en hecht zich daaraan vast door een krans van fijne haren. Eerst daarna worden de zaadlobben uit het zaad te voorschijn gebracht.

De ontkieming van de Loranthus subumbellatus (?) komt hiermede geheel overeen. Ook bij deze soort worden de zaadlobben tot de eerste blaadjes van de jonge plant. Bij de andere door ons onderzochte Loranthussoorten is dit niet meer het geval. Bij deze blijven de zaadlobben geheel (behalve hun bases) in het kiemwit verborgen en dienen om het voedsel hieruit naar de hypocotyl te brengen, niet om zelf later als blad van de plant te functioneeren.

Bij Loranthus spec. n° 6, chrysanthus, fuscus (?) en fasciculatus ligt de hypocotyl nog geheel binnen de zaadhuid. Bij het ontkiemen komt deze te voorschijn en groeit langs de zaadhuid naar de schors van den gastheer. De kiem schuift nu zoover uit het zaad tot de bases van de zaadlobben te voorschijn komen en de eindknop gelegenheid vindt om uit te groeien.

Bij Loranthus pentandrus en praelongus is de top van de hypocotyl in de eerste plaats reeds buiten de zaadhuid gelegen en in de tweede plaats is deze top tot een knobbel opgezwollen. Van een ombuiging van de hypocotyl zooals bij alle andere soorten is hier geen sprake. De knobbel groeit aan de zijde, die naar den gastheer toegekeerd is, naar de schors van dezen toe. De hypocotyl in het zaad is verder zoo kort, dat de bases der zaadlobben bijna geheel gelijktijdig buiten het zaad komen te liggen. Men zou deze Loranthussoorten wat hunne ontkieming betreft het meest gespecialiseerd kunnen noemen. Bij

[1]) K. GOEBEL. loc. cit. blz. 156.

[2]) Idem blz. 155. Figuur 63.

[3]) W. und J. DOCTERS VAN LEEUWEN—REIJNVAAN. Beiträge zur Kenntnis der Lebensweise einiger Dischidia-Arten. Ann. d. Jard. bot. de Buitenzorg. XXVII. 1913. blz. 68.

deze is de ontkieming het snelste en bereiken de plantjes dan ook het eerst hun gastheer.

Door YORK [1]) is de ontkieming van een Amerikaansche Loranthacea n.l. Phoradendron flavescens Nutt. onderzocht en hij heeft gevonden, dat bij de door hem bestudeerde soort, de ontkieming grootendeels op dezelfde wijze als bij de door ons onderzochte Loranthus spec. 6 geschiedt. Maar de zaadlobben blijven veel langer functioneeren. Eerst wordt de kiemwortel gevormd; het endosperm blijft dikwijls langer dan een jaar met de zaadlobben verbonden. Meestal verschrompelen deze en verdwijnen. Zelden ontwikkelt de stengel zich nu uit den eindknop tusschen de zaadlobben. Gewoonlijk ontstaan de stengels uit adventiefknoppen, die zich aan de schijf ontwikkelen, waarin de hypocotyl eindigt en waarmede deze aan den gastheer verbonden wordt.

Semarang, Java.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van de Heeren A. EINSTEIN en W. J. DE HAAS: *„Proefondervindelijk bewijs voor het bestaan der moleculaire stroomen van Ampère."*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

Sinds OERSTED ontdekte dat de magnetische werkingen niet slechts door permanente magneten doch ook door electrische stroomen uitgeoefend worden, waren er twee schijnbaar geheel onafhankelijke ontstaanswijzen voor een magneetveld.

Het lag voor de hand deze twee ontstaanswijzen tot een enkele terug te brengen, en zoo werd AMPÈRE er toe geleid zijn bekende hypothese op te stellen, volgens welke in ieder ferro- of paramagnetisch lichaam een stelsel om de moleculen circuleerende weerstandslooze stroompjes bestaat.

Door den wensch naar eene universeele opvatting bleef de electronentheorie en wel zooals zij door H. A. LORENTZ ontwikkeld is, bij de opvattingen van AMPÈRE. Volgens deze theorie worden alle electrische stroomen, derhalve ook de moleculaire, door electronen voortgebracht. Schoon nu de aanname van rondloopende elementaire ladingen, meest als negatieve electronen gedacht, het mogelijk maakte, het magnetisme tot *éène* oorzaak terug te brengen, zoo deden zich nog principieele moeilijkheden voor. Reeds in AMPÈRE's tijd

[1]) loc. cit. blz. 8.

moest het ontbreken van weerstand bij de kringloopjes bedenkelijk schijnen. In de electronentheorie kwam daar nog bij de moeilijkheid dat rondloopende electronen volgens de vergelijkingen van MAXWELL zouden moeten stralen en aldus een paramagnetisch molecuul langzamerhand zijn magnetisme zou moeten verliezen, wat wel niet het geval is. Daar verder uit de wet van CURIE-LANGEVIN volgt dat het magnetisch moment van het molecuul onafhankelijk van de temperatuur T is, dus ook bij $T=0$ bestaat, zoo zou de energie der omloopende electronen een nulpuntsenergie zijn, tegen het aannemen waarvan vele physici een rechtmatig bezwaar koesteren.

Daar aldus evenveel voor als tegen de hypothese van AMPÈRE te zeggen valt en daar volgens het bovenstaande van het al of niet gelden dezer hypothese andere fundamenteele quaesties der physica afhangen, ondernamen wij het volgende onderzoek, waarin aangetoond wordt dat het magnetisch moment van het ijzermolecuul aan rondloopende electronen toe te schrijven is.

De mogelijkheid het experimenteele bewijs te leveren berust hierop, dat ieder in een gesloten baan loopend electron een moment van hoeveelheid van beweging bezit van dezelfde richting als de vector welke zijn magnetisch moment aangeeft, terwijl tusschen de grootte dezer momenten eene verhouding bestaat, die onafhankelijk van de geometrische afmetingen en van den omloopstijd is. Het magnetische molecuul gedraagt zich als een gyrostaat waarvan de as met de magnetische samenvalt. Wordt de magnetische toestand anders, zoo verandert tegelijkertijd de oriëntatie van de gyrostaten en aldus het moment der hoeveelheid van beweging van de magnetische elementen van het lichaam. Volgens de wet op het behoud van het moment van de hoeveelheid van beweging moet tegenover de vermelde verandering van moment der hoeveelheid van beweging een gelijke en tegengestelde komen te staan, die eene grof mechanische zijn moet, en tengevolge zal hebben dat gedurende de magnetisatie van een lichaam een koppel ontstaat en het lichaam gaat draaien. Dit effect zal in de volgende regelen aangetoond worden [1]).

§ 1. *Magnetisch moment en moment der hoeveelheid van beweging van het molecuul.*

Het magnetisch moment wordt voor een gesloten stroom van de

[1]) Naar wij naderhand vernamen, heeft O. W. RICHARDSON, Phys. Rev. Vol. 26, 1908 pag. 248 reeds naar het hier beschreven effect, doch zonder resultaat, gezocht.

sterkte i, loopende langs den omtrek van een cirkel met het oppervlak F, aangegeven door

$$\mathfrak{m} = iF,$$

of, als een electron n maal in de seconde rondloopt, door

$$\mathfrak{m} = neF \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Het wordt door een vector loodrecht op het vlak van den cirkel voorgesteld, waarbij de positieve richting voor dezen vector op de bekende wijze past bij de positieve richting van den stroom.

Het moment van de hoeveelheid van beweging is

$$\mathfrak{M} = 2mnF, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

als wij de positieve richting ervan laten passen bij die van het magnetisch moment en dus met de positieve richting van den stroom laten samenvallen, en wij hebben dus

$$\mathfrak{M} = \frac{2m}{e}\,\mathfrak{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Voor een lichaam waarin vele electronen rondloopen heeft men

$$\Sigma\mathfrak{M} = \frac{2m}{e}\,\Sigma\mathfrak{m},$$

of wanneer wij $\Sigma\mathfrak{m}$, d. w. z. de magnetisatie door I voorstellen

$$\Sigma\mathfrak{M} = \frac{2m}{e}\,I. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

§ 2. *Gevolgtrekkingen uit het bestaan van het moment der hoeveelheid van beweging.*

Door iedere verandering van het moment der hoeveelheid van beweging $\Sigma\mathfrak{M}$ van een gemagnetiseerd lichaam ontstaat een koppel θ volgens de vectorvergelijking

$$\theta = -\,\Sigma\,\frac{d\mathfrak{M}}{dt} = 1{,}13.10^{-7}\,\frac{dI}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

als wij den coëfficient uit de bekende waarde van $\frac{e}{m}$ voor negatieve electronen afleiden.

Dat deze vergelijking juist is zullen wij aantoonen. Vooreerst zullen wij laten zien dat het berekende effect niet te klein is om waargenomen te worden. Het lichaam zij een ijzercilinder met straal R, die om zijn verticaal geplaatste as draaibaar is. Wij zullen de hoeksnelheid ω berekenen, die volgens (5) ontstaan moet wanneer het staafje axiaal geheel omgemagnetiseerd wordt. Men vindt

$$Q\omega = \int \theta dt = 2\lambda I_s\,,$$

als M de massa, $Q = \frac{1}{2} MR^2$ het traagheidsmoment, I_s de verzadigingsmagnetisatie van het staafje is en λ geschreven wordt voor $1{,}13 \cdot 10^{-7}$.

Stelt men voor de verzadigingsmagnetisatie per c.M^3. 1000, wat niet hoog is, en dus $I_s = \frac{M}{7{,}8} \cdot 1000$, dan wordt voor $R = 0{,}1$ c.M.

$$\omega = 0{,}6 \cdot 10^{-2}$$

d. w. z. een gemakkelijk waarneembare hoeksnelheid.

§ 3. *Beschrijving van de methode van onderzoek.*

Theoretisch gesproken kan men vergel. (5) op de volgende manier bewijzen. Men hangt een weekijzeren cylinder met de as verticaal aan een dunnen draad D op, samenvallende met het verlengde van de cilinderas, zóó dat de duur van eene slingering om deze as eenige seconden bedraagt. De cilinder C moge coaxiaal in een klos K hangen, die hem evenwijdig aan zijn as magnetiseeren kan. Men moet dan de slingering waarnemen, die C uitvoert als de stroomrichting in K en dus ook de magnetisatie van C omkeert. Tegen dergelijke methoden bestaat echter het bezwaar dat, daar het veld van den klos niet homogeen is, het staafje allicht de vreemdste bewegingen zal uitvoeren, die het te zoeken effect geheel verbergen.

Deze moeilijkheid kan men vermijden wanneer men het effect door resonantie versterkt. Daartoe moet de wisselstroom in K dezelfde frequentie hebben als de torsietrillingen van C om den draad D, die daartoe goed van lengte en dikte moet zijn.

Voor de trilling welke C om de verticale as uitvoert onder den invloed van het koppel θ, geldt de vergelijking

$$\theta = Q\ddot{\alpha} + \Theta\alpha + P\dot{\alpha} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

als de hoek α, positief gerekend in dezelfde richting als de stroom in de windingen, de afwijking uit den evenwichtsstand bepaalt, terwijl Q het traagheidsmoment, Θ de torsieconstante van den draad en P een kleine wrijvingsfactor is. Nu voeren we in plaats van Θ en P twee nieuwe constanten

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\Theta}{Q}}, \quad \varkappa = \frac{P}{2Q} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

in, waarvan de eerste het 2π-voud is van de eigen frequentie, zooals zij bij afwezigheid van de wrijving zijn zou, terwijl $\varkappa$ de dempingsconstante is. De eigen trillingen, (waarvoor men de vergelijking uit (6) afleidt door $\theta = 0$ te stellen) worden nl. bepaald door

$$\alpha = Ce^{-\varkappa t} \cos\left(\sqrt{\omega_0^2 - \varkappa^2}\, t + p\right).$$

Om (6) op te lossen kunnen wij θ als functie van t in een reeks van FOURIER ontwikkelen. Volgens (5) heeft θ dezelfde phase als $\frac{dI}{dt}$. Was de magnetisatie steeds evenredig met den stroom, dan zou men θ dadelijk als een sinusfunctie kunnen voorstellen, die de sinusfunctie van den stroom i in de klos $\frac{1}{2}\pi$ in phase vóór is. Hoe grooter evenwel de amplitudo van den stroom i is, des te meer invloed zal de verzadiging hebben op den vorm der magnetisatiekromme. Bij zeer groote amplitudo van i zal de magnetisatie bijna plotseling van de eene verzadigingswaarde in de tegengestelde omslaan op het oogenblik (afgezien van een kleine phaseverschuiving) dat de stroom zijn teeken wisselt. Voor dit grensgeval zullen wij de berekening uitvoeren. Het koppel kan men door nevenstaande figuur

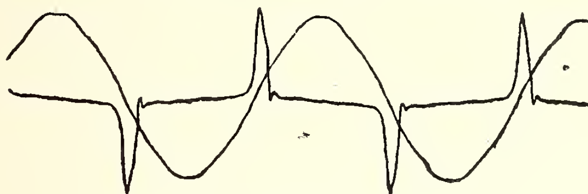


Fig. 1.

voorstellen, waarin de sinusoide op den stroom i betrekking heeft [1]). Voor iedere spits geldt

$$\int \theta \, dt = \pm 2\lambda I_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Men kan den stroom in den klos voorstellen door

$$i = A \sin \omega t, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

als men in Fig. 1 den oorsprong $t = 0$ laat vallen in een punt waar de stroom van de negatieve in de positieve richting overgaat, en men kan θ in een reeks ontwikkelen

---

[1]) De lijn met de spitsen stelt nl. den loop van $\frac{dI}{dt}$, waarmede het koppel θ evenredig is, voor. Zij werd op de volgende wijze opgenomen. Over het ijzerstaafje was, terwijl het zich in den draadklos bevond, een nauwe met draadwindingen bedekte glasbuis geschoven en daar naast was een tweede buis, op dezelfde wijze omwikkeld, aangebracht. De windingen van de beide buizen waren zoo in een keten opgenomen, dat men in deze voortgaande, in tegengestelde richting om de buizen liep. Onder deze omstandigheden beantwoordt de in die keten geïnduceerde stroom, daar de ontmagnetiseerende werking der vrije polen van het ijzeren staafje wegens den stand der glazen buisjes (zij lagen zij aan zij) evenzeer geëlimineerd wordt als het door den draadklos geleverde veld, aan $\frac{dI}{dt}$. De sinusoïde werd verkregen door op dezelfde wijze den stroom in den klos op te nemen. De opname geschiedde met een oscillograaph van SIEMENS en HALSKE.

$$\theta = \sum_{n=1}^{n=\infty} B \cos n \, \omega \, t \quad \ldots \ldots \quad (10)$$

Van deze reeks is voor ons slechts de eerste term van belang, daar alleen daaraan een effect beantwoordt, dat door resonantie versterkt wordt, terwijl de andere deelen van het koppel geen waarneembaren invloed op de beweging van den cilinder hebben. Door vermenigvuldiging van (10) met $\cos \omega t$ en integratie over één periode $T = \frac{2\pi}{\omega}$, vindt men

$$\int_{-\frac{\pi}{2\omega}}^{+\frac{3\pi}{2\omega}} \theta \cos \omega t \, dt = \frac{\pi}{\omega} B_1 .$$

In het eerste lid is θ alleen van 0 verschillend in de zeer smalle intervallen bij $t = 0$ en $t = \frac{\pi}{\omega}$. In het eerste interval mag men $\cos \omega \, t = 1$ en in het tweede $\cos \omega \, t = -1$ stellen en men vindt dus, als men (8) in aanmerking neemt,

$$B_1 = \frac{4\lambda\omega}{\pi} I_s . \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

In plaats van (6) krijgen we nu de vergelijking

$$B_1 \cos \omega t = Q\ddot{\alpha} + \Theta\alpha + P\dot{\alpha}, \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

waarvan de periodieke oplossing is

$$\alpha = \frac{B_1}{u} \cos (\omega t - v), \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

als de constanten u en v bepaald worden door

$$\left. \begin{array}{l} u \cos v = (\omega_0{}^2 - \omega^2) \, Q \\ u \sin v = 2 \, \varkappa \, \omega \, Q \end{array} \right\} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

De grootheid u, die wij positief zullen kiezen, bepaalt de amplitudo, en v de phase der trillingen van het staafje. Voor de eerste, die wij door $|\alpha|$ voorstellen, vindt men

$$|\alpha| = \frac{B_1}{u} = \frac{4\lambda \, I_s}{\pi Q \sqrt{\frac{(\omega_0{}^2 - \omega^2)^2}{\omega^2} + 4\varkappa^2}} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

Zij wordt een maximum $|\alpha|_m$ voor $\omega = \omega_0$, nl.

$$|\alpha|_m = \frac{2\lambda \, I_s}{\pi \, Q \, \varkappa} \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

Wat de phase betreft, merken wij vooreerst op, dat blijkens (14) $v = \frac{\pi}{2}$ is, voor $\omega = \omega_0$. Is de frequentie van den wisselstroom (ω)

grooter dan die van het staafje, dan is $v > \frac{\pi}{2}$, en in het tegengestelde geval $v < \frac{\pi}{2}$. Aan de eene zijde nadert v, als ω zich meer en meer van ω_0 verwijdert, tot π, aan de andere zijde tot 0 en men kan zeggen dat deze grenswaarden reeds op vrij kleinen afstand van ω_0 bereikt worden, als de dempingsconstante $\varkappa$ klein is. Bij onze proeven was dit inderdaad het geval en wij mogen daarom zeggen, dat, met uitzondering van de onmiddellijke nabijheid van ω_0, $v = \pi$ is voor $\omega > \omega_0$ en $v = 0$ voor $\omega < \omega_0$. Uit het omtrent de positieve richting gezegde volgt, dat bij gelijkheid van phase tusschen den stroom i en de afwijking α, het staafje op elk oogenblik in de richting die de stroom in den klos dan juist heeft, uit zijn evenwichtsstand zou zijn afgeweken. In werkelijkheid zijn de trillingen van het staafje, zooals uit (9) en (13) blijkt, $v - \frac{\pi}{2}$ bij den stroom achter. Houdt men nu in het oog, dat bij de afleiding van (11) ondersteld is, dat *negatieve* electronen rondloopen en dat, als men met positieve electronen te doen had, het teeken van B_1 en daarmede de phase van het effect zou omkeeren, dan komt men tot het volgende besluit:

Negatieve electronen.

$\omega > \omega_0$. De trilling van het staafje is een kwart trillingstijd in phase bij den stroom achter.

$\omega < \omega_0$. Zij is een kwart trillingstijd in phase vóór.

$\omega = \omega_0$. Zij heeft dezelfde phase als de stroom.

Positieve electronen.

$\omega > \omega_0$. De trilling van het staafje is den stroom een kwart trillingstijd vóór.

$\omega < \omega_0$. Zij is een kwart trillingstijd bij den stroom achter.

$\omega = \omega_0$. Zij heeft tegengestelde phase als de stroom.

Met het oog op de volgende discussie is het van belang op te merken, dat er een kwart trillingstijd phaseverschil tusschen het werkzame koppel $B_1 \cos \omega t$ en den stroom $i = A \sin \omega t$ is, en dus evenzoo tusschen het werkzame koppel en de wisselende magnetisatie. Dit is steeds het geval, onafhankelijk van de betrekkelijke grootte van ω en ω_0 en onafhankelijk van het teeken der rondloopende electronen.

§ 4. *Korte beschrijving van het toestel.*

Het wisselveld waarover reeds meermalen gesproken is, werd geleverd door twee klossen die door afstandsstukken op ongeveer 1 cM. van elkaar gehouden werden. De klossen zelve rustten op een messingvoetstuk, waaraan men door drie voetschroeven verschillende hellingen kon geven. De klossen waren parallel geschakeld en gaven een veld van ongeveer 50 Gauss. In de kern dezer klossen hing het ijzeren cilindertje. Dit cilindertje, 1,7 mM. dik en bij de eerste proeven 7 cM. lang, was uit week ijzer zeer zuiver gedraaid. In zijn kop was centrisch een fijn gaatje geboord van 0,3 mM. middellijn, waarin de glasdraad passend vastgekit werd. Het staafje droeg in zijn midden een zeer licht spiegeltje uit verzilverd microscoop-dekglas vervaardigd. Het licht van de eendraads-lichtbron werd tusschen de klossen door, die, zooals gezegd, ongeveer 1 cM. van elkaar werden gehouden, op het spiegeltje geworpen en vormde na reflectie een beeld op een 45 cM. verwijderde schaal. Dit beeld werd, als het staafje in trilling geraakte, verbreed tot een lichtstreep, waarvan de breedte den dubbelen uitslag bepaalde.

Ter instelling van de resonantie moest natuurlijk de lengte van den glasdraad veranderd kunnen worden. Hiertoe was een messingklem geconstrueerd die den glasdraad vast en scherp inklemde.

Bijzonderheden van deze inrichting zullen hier niet beschreven worden. Genoeg zij, dat deze klem gemakkelijk verstelbaar op den glasdraad aan te brengen was. Klem, glasdraad en staafje waren gezamenlijk om een verticale as draaibaar in een vast opgesteld statief. De effectieve stroom werd op een precisie-instrument afgelezen. Om het geheele apparaat was eene inrichting opgebouwd, waarmede het aardveld gecompenseerd kon worden. Later zullen we hier nog op terug komen.

§ 5. *De proeven.*

Welke storingen kunnen bij de proeven optreden?

1. Aan de einden van het staafje ontstaan wisselende polen. Hierop werkt de horizontale component van het veld der aarde zoodat een wisselend draaimoment om eene horizontale as met de frequentie van den wisselstroom ontstaat (Effect I).

Dergelijke draaiingen om een horizontale as traden evenwel bij de proeven niet in waarneembare grootte op.

2. Volgens de theorieën van P. Weiss liggen de ferromagnetische kristallen onregelmatig door elkaar. Men moet aannemen dat het

zeer goed mogelijk is dat eenige zoo liggen dat hun magnetisme door het wisselend veld niet omslaat. Deze zouden dan een permanente horizontale magnetische component der magnetisatie ten gevolge kunnen hebben, en de wisselende horizontale component van het magnetisch veld zou, daarop werkende, een wisselend draaimoment om de verticale as opleveren met de frequentie en de phase van het wisselend veld (Effect II).

3. De as waarom de staaf draait zal niet nauwkeurig met de magnetische as van de staaf samenvallen.

Derhalve zal een permanente horizontale magnetische kracht, zooals van het aardmagnetisme, torsietrillingen van de staaf te voorschijn roepen. Het koppel dat deze trillingen doet ontstaan, heeft dezelfde phase als de magnetisatie en dus ook (bij sterke stroomen) als de wisselstroom (Effect III).

4. Men ziet gemakkelijk in dat de stroomen van FOUCAULT die in het staafje ontstaan, niet van invloed op de proefneming kunnen zijn. Zij maken alleen dat het ommagnetiseeren van de staaf langzamer geschiedt.

Behalve de bovengenoemde effecten zijn er — voor zooverre wij kunnen beoordeelen — geene andere die dezelfde frequentie hebben als de opwekkende stroom en die derhalve door de resonantie versterkt worden.

Als de klos in het wisselstroomnet geschakeld werd, bleef de lichtstreep op de schaal volkomen rustig, wanneer de lengte van den glasdraad waaraan het ijzeren staafje gekit was, niet nauwkeurig een eigen trilling van het staafje gaf, waarvan de frequentie gelijk was aan die van het wisselveld. Het stukje glasdraad waarover men verschuiven kon om de resonantie te voorschijn te brengen en te laten verdwijnen was 1 mM. op eene lengte van den glasdraad van 8 cM.

Om de lengte van den glasdraad te vinden, die voor resonantie noodig was, om zeker te zijn dat het staafje niet met zijn octaaf meetrilde en ten slotte om het traagheidsmoment van de staaf, dat voor de berekening noodig was, nauwkeurig genoeg te leeren kennen, gebruikten wij den volgenden kunstgreep.

Aan 't onderste einde van den ijzeren cilinder werd een koperen dwarsarmpje gelakt met een traagheidsmoment 10,7.

Het traagheidsmoment van het staafje zelf was berekend op 0,0045. Hieruit volgt dat het staafje, nadat het dwarsstaafje aangebracht was, ongeveer $\sqrt{\frac{10,7}{0,0045}} = 48,8$ maal langzamer torsietrillingen moest uitvoeren dan zonder dwarsarmpje. Wanneer wij dus instelden

op een frequentie 1 [1]) wanneer het dwarsstaafje aangebracht was, dan was de frequentie zonder dwarsstaafje ongeveer 48,8, d.w.z. ongeveer gelijk aan de frequentie van den wisselstroom.

Men was nu zeker dat het meetrillen met de grondtrilling van den ophangdraad zou plaats hebben. Om nu echter het traagheidsmoment nauwkeuriger te bepalen, werd, nadat het staafje weer binnen den klos was gehangen, door verlenging van den draad op een zoo sterk mogelijke resonantie ingesteld. Dan mocht men aannemen dat de frequentie der eigentrillingen gelijk was aan die van den wisselstroom, waarvoor 46,2 werd gevonden. Nadat vervolgens weer de inrichting uit den klos was verwijderd en met het dwarsstaafje was bezwaard, werd voor de frequentie gevonden 1,14. Uit deze getallen volgt

$$Q = 10{,}7\left(\frac{1{,}14}{46{,}2}\right)^2 = 0{,}0065$$

Het bleek nu vooreerst dat Effect II, d. w. z. trillingen ontstaan door permanente polen in het staafje, geen rol speelde. De dubbele uitslag bleef onveranderd wanneer de stand der as van de klossen ten opzichte van de verticaal door de voetschroeven veranderd werd, zoodat horizontale wisselende velden ontstonden.

Effect III evenwel, dat veroorzaakt werd door de excentrische ligging der wisselende polen, in samenwerking met statisch-magnetische velden, was duidelijk waar te nemen. De dubbele uitslag veranderde aanstonds als men een permanenten magneet nabij den klos bracht. Dat ook het aardmagnetisme een invloed had bleek duidelijk. Was het niet gecompenseerd dan kreeg men bij instelling op resonantie eene verbreeding van het schaalbeeld tot 3 cM. bij 45 cM. schaalafstand. Bij alle verdere proeven werd dus het aardmagneetveld gecompenseerd. De metingen tot het vaststellen der compensatie geschiedden met den aardinductor en den ballistischen galvanometer. De horizontale en verticale componenten van het veld der aarde werden ieder afzonderlijk gecompenseerd door middel van hoepels met koperdraad bewonden, van ongeveer 1 M. middellijn. De doorgezonden stroom werd door accumulatoren geleverd, terwijl precisie-ampèremeters van Siemens en Halske eene voortdurende controle mogelijk maakten.

Dat de compensatie bereikt was, bleek, wanneer men het boveneinde van den ophangdraad draaide. Zoolang nl. het aardmagnetisme nog op den door den wisselstroom gemagnetiseerden draad werkte

---

[1]) Met frequentie bedoelen wij steeds het aantal volle schommelingen per seconde.

moest de amplitudo der schommelingen bij die draaiing veranderen. Na compensatie van het aardmagneetveld was deze azimuth-gevoeligheid van het effect verdwenen.

Er bleef ten slotte een duidelijke dubbele uitslag van 4,5 mM. over.

Om ons ervan te overtuigen dat dit het gezochte effect was, maakten wij vooreerst gebruik van de omstandigheid dat, zooals boven gezegd is, het werkzame koppel een kwart trillingstijd in phase van den stroom en de magnetisatie moet verschillen. Brengt men nu een permanenten magneet in de nabijheid van den klos (zoodat het effect III ontstaat) dan komt bij het koppel $B_1 \cos \omega t$, waarom het ons te doen was, een ander dat dezelfde, of de tegengestelde phase als de magnetisatie heeft, en dus een kwart trillingstijd van $B_1 \cos \omega t$ verschilt. De amplitudo van het resulteerende koppel moet dan steeds grooter dan B_1 worden, wat ook het teeken van het nieuwe koppel moge zijn. Werkelijk vonden wij dat de verbreeding van het lichtbeeld steeds grooter werd als wij een magneet bij de klos brachten.

Verder moest de grootte van het theoretisch voorspelde effect op een dergelijke wijze van het wisselende veld afhangen als de magnetisatie zelve. Dit werd nagegaan en bevestigd gevonden.

Ten slotte zullen we de grootte van het waargenomen effect met de theoretisch berekende waarde vergelijken. Nemen wij voor de verkregen verzadigingsmagnetisatie van ijzer 1200, zoo vindt men, daar het volume van het staafje 0.16 cM^3. is, $I_s = 192$. Door directe waarneming van de torsietrilling in het wisselend veld werd gevonden

$$K = 0{,}533.$$

Daar

$$Q = 0{,}0065$$

volgt uit (16)

$$|a| = 0{,}0036.$$

Dit geeft voor een schaalafstand van 45 cM. als dubbele uitslag $4|a| . 45 = 0{,}65$ terwijl wij experimenteel 0,45 vonden.

Hierbij moet opgemerkt worden dat de theoretisch berekende waarde eene bovenste grens is, hoofdzakelijk daar het omslaan van het magnetisme niet onmiddellijk gebeurt. Voornamelijk de ontmagnetiseerende werking van de vrije polen maakt dat de staaf eerst bij sterke velden tamelijk goed verzadigd is.

§ 6. *Bepaling van de phase.*

Wij hebben reeds gezegd hoe bewezen kan worden dat het werkzame koppel een kwarttrillingstijd in phase van de wisselende magnetisatie verschilt. Uit het vroeger (§ 3) gezegde volgt verder

dat men zal kunnen uitmaken of werkelijk *negatieve* electronen om de ijzermoleculen rondloopen, als men de phase (P_1) van het effect met die van den wisselstroom (P_2) kan vergelijken. Om dit te doen hebben wij ons van den volgenden kunstgreep willen bedienen.

De eendraadslamp die voor de spiegelaflezing diende, werd, parallel geschakeld met den klos waarbinnen het ijzerstaafje hing, aan het wisselstroomnet aangesloten. Werd dan nabij de lamp een permanente magneet gebracht, dan geraakte de draad door de wisselende krachten die hij daarvan ondervond in trilling, zoodat het lichtbeeld, behalve de trillingen die aan de schommelingen van den spiegel beantwoordden, ook nog die uitvoerde, die aan de beweging van den draad te wijten waren.

Door er op te letten of door het bijkomen van deze laatste trillingen, de amplitudo van het lichtbeeld vergroot of verkleind werd, konden wij de phase P_1 met die van de nieuwe trillingen vergelijken. Daar nu deze laatste uit de phase van den trillenden gloeidraad volgt, die op hare beurt van de phase van den daarin loopenden stroom afhangt, en het verschil tusschen deze phase en P_2 door de zelfinductie van den klos bepaald wordt, was het mogelijk de phasen P_1 en P_2 met elkaar te vergelijken.

Ongelukkigerwijze is nadat de proeven waren afgesloten en een van ons Berlijn had verlaten, gebleken dat bij de toepassing van het aangegeven hulpmiddel een vergissing heeft plaats gehad, zoodat wij de bepaling der phase als mislukt moeten beschouwen. Dat men met negatieve electronen te doen heeft, wordt echter zeer waarschijnlijk gemaakt door de overeenstemming die er tusschen de *grootte* van het waargenomen effect en de voor negatieve electronen geldende waarde van $\frac{e}{m}$ bestaat.

§ 7. *Nauwkeuriger metingen.*

De boven beschreven metingen leverden een bevredigende bevestiging der theorie maar lieten toch, wat de nauwkeurigheid betreft, te wenschen over. Het veld in den klos was te zwak om bij de betrekkelijk kleine lengte van het staafje een zoo goed als plotseling omslaan der magnetisatie te bewerken, zooals dat in de theorie werd aangenomen. Verder kon de dempingsconstante $\varkappa$ slechts zeer onnauwkeurig bepaald worden. Ook zou men de vraag kunnen stellen, of de invloed van de demping wel behoorlijk door den term $P\dot{a}$ in vergelijking (6) wordt weergegeven.

Om in de eerste plaats de ommagnetisatie snel te doen plaats hebben, gebruikten wij in plaats van den vroegeren korten klos er

een, die 62 cM. lang was (ongeveer 100 windingen per cM.) en die bij de metingen (effectieve stroomsterkte 1,45 Ampère) in het midden een veldsterkte met de amplitudo 260 Gauss (aan de uiteinden dus een van 130 Gauss) gaf. Verder werkten wij ter verkleining van de ontmagnetiseerende werking der polen met een ijzerstaafje 16 cM. lang, 0,17 cM. dik. De spiegel hing nu aan een dunwandig buisje, dat onder aan het ijzerstaafje gekit was en dat juist onder den klos uitkwam. Om een meting van de dempingsconstante en onderstellingen over de dempingswet te vermijden namen wij de resonantiekromme op, d. w. z. wij bepaalden bij constant gehouden draadlengte de afhankelijkheid van de amplitudo $|a|$ van de wisselstroomfrequentie.

De gebruikte wisselstroom werd geleverd door een generator in den kelder van het gebouw. Deze werd gedreven door een gelijkstroommotor die door een accumulatorenbatterij gevoed werd. In de werkkamer schakelden wij nu evenwijdig aan de mâgneetwikkeling van den motor een regelweerstand. Door dezen te variëeren konden wij den stroom om den magneet van den motor en dus zijn aantal omwentelingen per seconde, evenals de frequentie van den opgewekten wisselstroom binnen zekere grenzen veranderen. De stroom door den regelweerstand werd met een ampèremeter gecontroleerd. Wanneer de rest constant gehouden werd, was de stroomsterkte een functie van de frequentie van den wisselstroom. Bovendien gebruikten wij een resonantie-frequentiemeter van HARTMANN en BRAUN, waarmede wij bepaalde frequentie's (45; 45,5; 46 tot 55) nauwkeurig konden bepalen. De tusschenliggende frequentie's werden met behulp van den ampèremeter geïnterpoleerd. De amplitudo van de torsietrillingen van het staafje werd weer objectief gemeten met behulp van een lichtbeeld op een schaal, waarbij echter ter verhooging der nauwkeurigheid een schaalafstand van 145 cM. genomen werd.

In fig. 2 zijn de uitkomsten der metingen graphisch voorgesteld. De getallen bij de horizontale as [1]) geven de frequentie's van den wisselstroom aan, die bij de verticale as 10 maal den dubbelen uitslag in centimeters.

Twee op dezelfde hoogte liggende punten van de kromme, gecombineerd met de ordinaat van het hoogste punt, werden telkens voor de berekening gebruikt. Stelt men ter bekorting

$$\frac{4\lambda I_s}{\pi Q} = \mu,$$

dan is volgens (15)

---

1) Men denke zich de figuur door een draaiing van 90° in den behoorlijken stand gebracht.

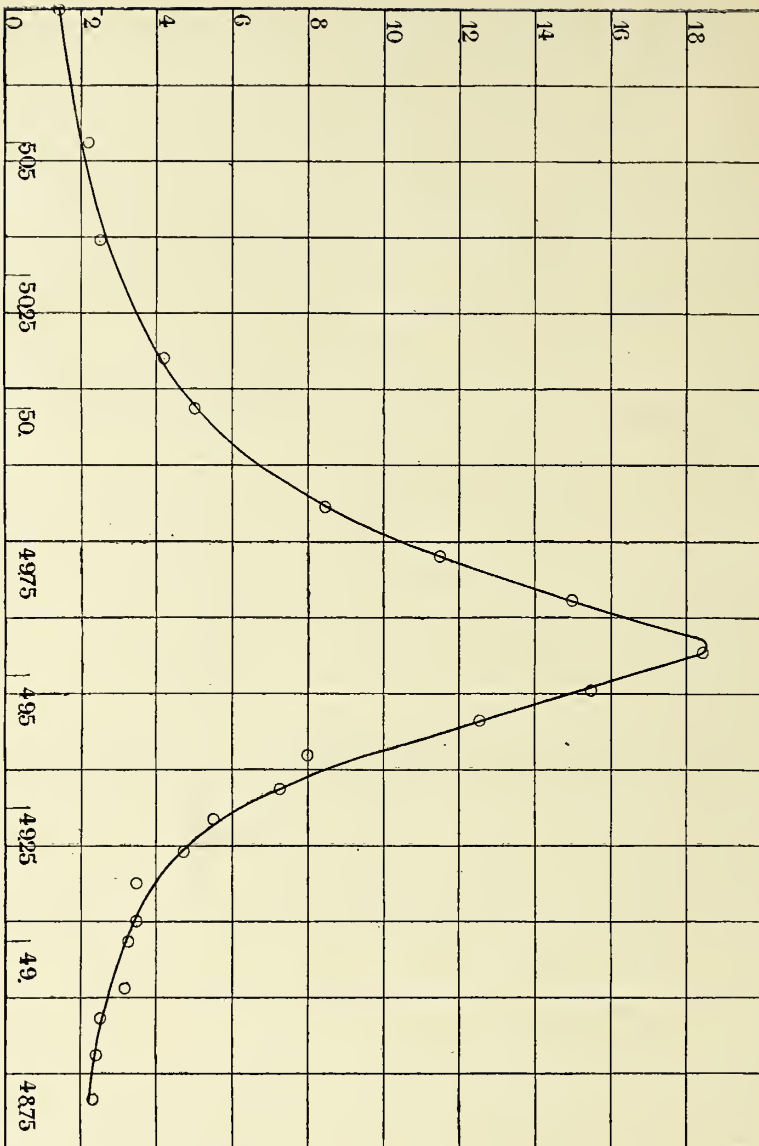


Fig. 2.

$$\frac{\mu}{|\alpha|} = \sqrt{\frac{(\omega^2 - \omega_0^{\,2})^2}{\omega^2} + 4\varkappa^2}.$$

Zijn nu ω_1 ($> \omega_0$) en ω_2 ($< \omega_0$) de twee waarden van ω, die aan dezelfde amplitudo $|\alpha|$ beantwoorden, dan heeft men de vergelijkingen

$$\frac{\mu}{|\alpha|} = \sqrt{\frac{(\omega_1^{\,2} - \omega_0^{\,2})^2}{\omega_1^{\,2}} + 4\varkappa^2} \quad \text{en} \quad \frac{\mu}{|\alpha|} = \sqrt{\frac{(\omega_0^{\,2} - \omega_2^{\,2})^2}{\omega_2^{\,2}} + 4\varkappa^2}.$$

Door uit deze en

$$\frac{\mu}{|\alpha|_m} = 2\varkappa$$

ω_0 en $\varkappa$ te elimineeren, vindt men

$$\frac{\mu^2}{|\alpha|^2} - \frac{\mu^2}{|\alpha|^2_m} = (\omega_1 - \omega_2)^2.$$

Is nu 2ν het verschil in frequentie voor de twee uitgekozen, even hoog op de kromme liggende punten, dan is $\omega_1 - \omega_2 = 4\pi\nu$ en men vindt, als men

$$\frac{|\alpha|}{|\alpha|_m} = b$$

stelt en de waarde van μ invoert,

$$\lambda = \pi^2 \frac{Q}{I_s} |\alpha|_m \cdot \nu \sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Is de resonantiekromme nu opgenomen, dan geeft (17) bij iedere ordinaat $|\alpha|$ een waarde van λ. Blijkt deze waarde of wel de grootheid $\nu \sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$ constant te zijn, dan is daarmee bewezen, dat het geoorloofd is den invloed van de demping door een lineairen term in de bewegingsvergelijking voor te stellen.

Ter controle van (17) kan de volgende tabel dienen, die aan de kromme ontleend is.

Ordinaten	ν	b	$\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$	$\nu \sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$
15	0,0911	0,812	1,32	0,120
12	0,152	0,649	0,853	0,130
9	0,221	0,488	0,560	0,124
7	0,293	0,380	0,413	0,121
5	0,403	0,271	0,280	0,114
4	0,489	0,217	0,222	0,108
3	0,618	0,163	0,165	0,0957

Uit de laatste kolom van deze tabel blijkt, dat bij een uitslag van 7 mM. de kromme voldoende met de theorie overeenstemt, daar tot zoover $\nu \sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$ voldoende constant is. Gaat men verder tot nog kleinere ordinaten, dan schijnt deze grootheid snel kleiner te worden. Hierbij moet echter opgemerkt worden, dat zulke kleine uitslagen niet meer met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden afgelezen. Wij zullen dan ook slechts de vier eerste der bovenstaande ordinaten gebruiken. Deze geven de middelwaarde

$$v\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}} = 0,124.$$

Verder volgt uit de kromme

$$|\alpha|_m = \frac{1,85}{145.4} = 0,320 \,.\, 10^{-2}.$$

Het traagheidsmoment van het trillende systeem werd bepaald uit den invloed, dien het aanbrengen van een klein traagheidsmoment, dat nauwkeurig bekend is, op de eigen frequentie heeft. De eigen frequentie met het erbij gevoegde traagheidsmoment werd weer door het opnemen van de resonantiekromme bepaald. Wij vonden [1])

$$Q = 0,0126$$

Nemen wij verder voor de verzadigings-magnetisatie (uit de hysteresiskromme van het materiaal en de constanten van den klos) 1300 dan vinden wij voor het magnetisch moment van het staafje

$$I_s = 470.$$

Met behulp van deze getallen volgt uit (17)

$$\lambda = 1,1 \,.\, 10^{-7}$$

wat zeer goed overeenstemt met de theoretische waarde 1,13 . 10^{-7}.

Wij merken hierbij op dat wij aan onze waarnemingen geen grootere nauwkeurigheid dan 10°/₀ kunnen toekennen. Zooveel is zeker dat de conclusies in 't begin uit de theorie der rondloopende electronen afgeleid, tenminste met goede benadering door het experiment bevestigd worden.

De proeven vonden in de Physikalisch-Technische Reichsanstalt plaats. Wij spreken onzen dank uit voor de door deze inrichting ter beschikking gestelde hulpmiddelen.

Chemie. — De Heer Van Romburgh biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. Jaeger en Jul. Kahn: „*Onderzoekingen over de Temperatuur-koëfficienten der Vrije Molekulaire Oppervlakte-Energie van Vloeistoffen tusschen —80° en 1650° C.*" **IX.** *De Oppervlakte-Energie van homologe Alifatische Aminen.*

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

§ **1.** Bij voortzetting onzer studiën omtrent den invloed van bepaalde substitutie's op de grootte der specifieke en molekulaire oppervlakte-energie van homologe verbindingen, werd onze aandacht getrokken door het feit, dat de vrije oppervlakte-energie, alsmede

---

[1]) Hierbij moge opgemerkt worden dat bij het aannemen van een zuiveren cylindervorm van het staafje voor het traagheidsmoment ervan zonder glasbuisje en spiegeltje berekend werd $Q = 0,0102$.

haar temperatuurkoëfficient bij organische derivaten van de driewaardige stikstof veelal opvallend lage waarden hebben. Wij besloten daarom, een aantal termen der homologe reeks van de alifatische aminen systematisch op de vroeger gemelde wijze te onderzoeken. De resultaten dezer proefnemingen worden in het volgende medegedeeld.

Eene enkele waarneming aan den zorgvuldig gereinigden en volkomen watervrijen *ammoniak*: NH_3, leerde, dat ook bij de moederstof zelve de absolute waarde der oppervlaktespanning, zelfs bij lage temperaturen, slechts *gering* was.

In afwijking van de schaarsche, in de literatuur vermelde waarden voor χ, vonden wij bij —73° C. de specifieke oppervlakte-energie van de vloeibare ammoniak gelijk aan ca.: **37** Erg per c.M.^{2} [1]).

Daar ons op dit oogenblik geen middelen ter beschikking stonden, om gedurende langeren tijd zeer lage, konstante temperaturen te kunnen benuttigen, hebben wij deze metingen thans niet verder kunnen uitstrekken; waarschijnlijk kunnen wij later hierop nog nader terugkomen.

De hier onderzochte 23 verbindingen der homologe reeks zijn de volgende:

Methyl-, *Dimethyl-*, en *Trimethylamine; Aethyl-*, *Diaethyl-*, en *Triaethylamine; norm. Propyl-*, *Dipropyl-*, en *Tripropylamine; Isopropylamine; Allylamine*; *norm. Butylamine*; *Isobutyl-*, *Diisobutyl-*, en *Triisobutylamine*; *tertiair Butylamine*; *norm. Amylamine*; *Isoamyl-*, en *Diisoamylamine*; *tertiair Amylamine*; *norm. Hexyl-*, en *Isohexylamine*; *norm. Heptylamine*; terwijl ter verdere vergelijking nog de metingen aan het *Formamide* hier eveneens zijn opgenomen.

De zuivere aminen werden eerst door metallisch natrium of kaliumhydroxyde gedroogd, daarna in vacuo over KOH gefraktionneerd; wegens het onvermijdelijke stooten slingerden de temperaturen, die op den thermometer afgelezen werden, van oogenblik tot oogenblik binnen een interval van cirka 2°.

Het soortelijk gewicht moest bij de meeste dezer stoffen, èn wegens hunne vluchtigheid, èn wegens hunne neiging om koolzuur en water aan te trekken, volumetrisch bepaald worden. Vooral bij de laagkokende aminen bleek dit eene tijdroovende en zeer bezwaarlijke bezigheid te zijn; nochtans kunnen de verkregen waarden op ongeveer 0.1°/$_0$ nauwkeurig geacht worden, wat voor het hier gestelde doel voldoende mag heeten.

Voor de aangebrachte korrekties der gevonden χ-waarden kan hier naar verhandeling **VI** dezer reeks verwezen worden.

[1]) De straal der kapillaire buis was: 0.04595 c.M.; de indompelingsdiepte: 0.1 m.M. De waargenomen maximale drukking was: 1.210 m.M. kwikzilver van 0° C.

§ 2.

I.

Monomethylamine: $CH_3 . NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—70°	1.324	1764.8	29.2	0.759	346.7
—49	1.225	1633.2	26.5	0.736	321.2
—20	1.068	1423.9	23.0	0.705	286.9
—18	1.049	1399.8	22.7	0.702	283.9
—12	1.005	1340.1	21.7	0.696	272.9

Molekuulgewicht: **31.05.** Straal van de kapillaire buis: 0.03343 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het watervrije amine kookt bij —6° C. Bij —79° is het nog dun vloeibaar, zonder spoor eener intredende kristallisatie. Bij het kookpunt moet χ ongeveer de waarde: 20.9 Erg. per cM.² hebben. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald: bij —79° C. was het 0.7691; bij 0° C. 0.6831. Bij $t°$ kan het berekend worden uit: $d_{4^\circ} = 0.6831 - 0.00109\,t$.

De temperatuur-koëfficient van μ neemt met stijgende temperatuur geleidelijk toe: tusschen —70° en —20° is hij: **1.20**; tusschen —20° en —18°: **1.50**; tusschen 18° en 12°: **1.83** Erg. per graad.

II.

Dimethylamine: $(CH_3)_2\,NH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—78°	0.842	1121.4	25.2	0.757	384.2
—50	0.745	995.5	22.5	0.730	351.4
—23	0.672	897.0	20.2	0.703	323.5
0	0.606	807.9	18.1	0.680	296.4
5	0.586	783.5	17.7	0.675	291.3

Molekuulgewicht: **45.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij +7.°5; ze is bij —76° nog niet gekristalliseerd. Bij het kookpunt is χ cirka 17.5 Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 0° C. was: 0.6804; bij —79° C.: 0.7580; bij $t°$ C.: $d_{4^\circ} = 0.6804 - 0.0009886\,t$. De temperatuur-koëfficient van μ is gemiddeld: **1.10** Erg. per graad.

III.

Trimethylamine: $(CH_3)_3N$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
—73°	0.827	1102.5	24.8	0.748	456.6
—52	0.737	983.7	22.2	0.725	417.4
—32	0.678	897.8	20.0	0.704	383.5
—19	0.627	834.8	18.6	0.691	361.0
— 4	0.583	777.2	17.3	0.675	341.1

Molekuulgewicht: **59.10.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij ca. —3° C.; zelfs bij —75° C. was ze nog dunvloeibaar, zonder spoor van kristallisatie. Het soortelijk gewicht bij 0° C. was 0.6709; bij —79° C.: 0.7537; bij t° C. is het: $d_{4^\circ} = 0.6709 - 0.001048\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ daalt langzaam met stijgende temperatuur: tusschen —73° en —52° C. is: **1.89**; tusschen —52° C. en —19° C.: **1.71**; tusschen —19° en —4° C.: **1.33** Erg. per graad.

IV.

Aethylamine: $(C_2H_5).NH_2$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
—74°	0.961	1281.2	29.1	0.785	433.1
—33	0.807	1078.1	24.6	0.741	380.5
—21.5	0.773	1030.6	23.4	0.729	365.9
0	0.709	945.2	21.4	0.708	341.1
9.9	0.676	901.2	20.4	0.698	328.4

Molekuulgewicht: **45.07.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt bij 20° C.; zelfs bij —76° is het nog vloeibaar. Het smeltpunt is volgens LADENBURG: —83°.8 C. Bij het kookpunt is χ cirka 19.9 Erg. per cM². Het soortelijk gewicht werd volumetrisch bepaald op: 0.708 bij 0° C.; op 0.790 bij 79° C. Bij t° kan hét berekend worden volgens de betrekking: $d_{4^\circ} = 0.7085 - 0.001032\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is konstant: **1.25** Erg. per graad Celsius.

V.

Diaethylamine: $(C_2H_5)_2\,NH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
− 21°.5	0.765	1019.9	23.0	0.752	486.2
0	0.693	923.9	20.8	0.731	448.1
10	0.655	873.8	19.7	0.720	428.8
23.4	0.616	819.5	18.3	0.708	402.8
35	0.587	781.4	17.4	0.695	387.7
45	0.568	754.5	16.6	0.686	373.1

Molekuulgewicht: **73.10.** Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt bij 56° C. en kristalliseert bij cirka —40° C. Bij 't kookpunt heeft χ ongeveer de waarde: 16.2 Erg. per cM². Het soortelijk gewicht bij 0° C. was: 0.7315; bij 25° C.: 0.7045; bij 50° C.: 0.677. Bij $t°$ C. in het algemeen: $d_{4^\circ} = 0.7315 - 0.00107\,t - 0.0000001\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **1.69** Erg. per graad.

VI.

Triaethylamine: $(C_2H_5)_3\,N$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—70°	0.929	1238.5	28.1	0.816	698.5
—20.5	0.740	985.5	22.1	0.769	571.5
0	0.658	887.0	20.0	0.749	526.4
25.6	0.596	794.6	17.8	0.725	478.8
41.2	0.572	753.1	16.7	0.710	455.5
55.7	0.505	681.1	15.8	0.695	437.1
70.4	0.478	637.3	14.1	0.681	395.4
84.3	0.453	603.9	13.3	0.667	378.2

Molekuulgewicht: **101.13.** Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt bij 762 mM. druk tusschen 87° tot 89° C.; het amine is zelfs bij —72° C. nog dunvloeibaar. Volgens TIMMERMANS is het smeltpunt: —114°,7 C. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald: bij 0° C. was het 0.7495; bij 25° C.: 0.7255; bij 50° C.: 0.701. Bij $t°$ C.: $d_{4^\circ} = 0.7495 - 0.00095\,t - 0.0000004\,t^2$. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 12.8 Erg. De temperatuurkoëfficient van μ daalt geleidelijk met stijgende temperatuur: tusschen —70° en —20° C.: **2.56**; tusschen —20° en 0° C.: **2.20**; tusschen 0° en 26° C.: **1.86**; en tusschen 26° en 84° C.: **1.71** Erg. per graad C.

VII.

norm. Propylamine: $C_3H_7NH_2$.

Temperatuur in °C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
−71°	0.951	1267.9	29.3	0.817	508.6
−21	0.795	1059.9	24.5	0.763	445.1
0	0.725	966.6	22.3	0.741	412.8
15	0.665	889.6	20.7	0.724	389.4
25.6	0.639	851.9	19.7	0.714	374.1
42	0.585	779.8	18.0	0.696	347.7

Molekuulgewicht: **59.08**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder 760 mM. druk konstant bij 47.°5 C.; bij —72° C. is ze nog dunvloeibaar. Het specifiek gewicht bij 0° C. was: 0 741; bij 25° C.: 0.714; bij 40° C.: 0,698. In het algemeen bij t° C.: $d_{4°} = 0.741 - 0.001075\,t$.

Bij het kookpunt is χ: 17.5 Erg. De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant: **1.54** Erg. per graad.

VIII.

Dipropylamine: $(C_3H_7)_2NH$.

Temperatuur in °C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
*−19.5°	0.816	1087.9	25.7	0.775	661.0
* 0	0.746	994.6	23.5	0.756	614.6
29.9	0.652	878.0	20.4	0.728	547.1
48.3	0.596	795.4	18.4	0.712	500.8
65	0.546	728.5	16.8	0.696	464.2
80.9	0.505	674.0	15.6	0.682	434.2
104.5	0.453	603.9	13.8	0.662	394.3

Molekuulgewicht: **101.10**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04839$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder 762 mM. bij 110 °5 C. Zelfs bij —78° C. bleef de vloeistof helder, doch stolt dan tot witte kristallen, die bij —45° C. smelten. Bij het kookpunt is $\chi = 13.9$ Erg. cM². Het specifiek gewicht werd bij 0° C. gevonden: 0.7565; bij 25° C.: 0.733; bij 50° C.: 0.710. Bij t°: $d_{4°} = 0.7565 - 0.00095\,t + 0.0000004\,t^2$. De temperatuurkoëfficient van μ daalt gradueel met stijgende temperatuur: tusschen —20° en 48° is hij: **2.38**; tusschen 48° en 65° C.: **2.19**; tusschen 65° en 81° C.: **1.89**; tusschen 81° en 104° C.: **1.69** Erg.

IX.

Tripropylamine : $(C_3H_7)_3N$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—71°	0.977	1302.5	30.6	0.830	948.2
—20.5	0.816	1087.9	25.6	0.789	820.6
0	0.758	1010.4	23.6	0.773	766.9
25.6	0.693	923.9	21.5	0.753	710.9
40.5	0.647	862.6	20.1	0.741	671.8
55.5	0.607	810.5	18.8	0.729	635.2
80.2	0.545	726.6	16.8	0.709	578.3
92.2	0.513	684.4	15.8	0.699	549.0
116.1	0.460	613.5	14.1	0.680	499.0
*136	0.421	561.3	12.6	0.664	453.1
*149.5	0.385	513.9	11.5	0.653	418.2

Molekuulgewicht: **143.18.** Straal van de kapillaire buis: 0.04792 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04670 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt konstant bij 157° C. onder 765 mM. druk. Zelfs bij —79° blijft het vloeibaar. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald op: 0.773 bij 0° C.; 0.753 bij 25° C.; 0.733 bij 50° C. Bij t^o is het: $d_{4^o} = 0.773 - 0.0008\,t$. Bij het kookpunt is χ ongeveer: **10.9** Erg. De temperatuurkoëfficient van μ is zeer konstant, en gemiddeld: **2 41** Erg. per graad.

X.

Isopropylamine: $C_3H_7NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—72°	0.929	1238.5	28.1	0.781	502.7
—19.5	0.734	975.7	21.8	0.728	408.7
0	0.636	852.0	19.4	0.709	370.1
15	0.596	794.6	17.7	0.694	342.6
25.2	0.564	751.9	16.8	0.684	328.3

Molekuulgewicht: **59.09.** Straal van de kapillaire buis: 0.04677 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt bij 33° tot 35° C. onder 760 mM. druk.

Het soortelijk gewicht bij 18° C. bedraagt 0.691; bij —75° C.: 0.784; bij t^o C. kan de dichtheid berekend worden uit: $d_{4^o} = 0.709 - 0.001\,t$. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 16.0 Erg.

De temperatuurkoëfficient van μ is vrijwel konstant, en gemiddeld: **1.76** Erg. per graad.

XI.

Allylamine: $C_3H_5 . NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—75°	1.547	2064.0	34.2	0.867	557.5
—15	1.265	1687.1	27.9	0.801	479.5
0	1.180	1573.4	26.0	0.785	452.9
9.7	1.122	1495.7	24.7	0.777	433.2
20	1.072	1429.8	23.6	0.763	418.9
29.5	1.031	1376.0	22.7	0.752	406.9
40	0.979	1304.2	21.5	0.741	389.2
50.5	0.935	1245.1	20.5	0.730	374.8

Molekuulgewicht: **57.07.**

Straal van de kapillaire buis: 0.03343 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 751 mM. kookt de base bij 53° C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 20.6 Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 0° C. was: 0.785; bij 25° C.: 0.757; bij 50° C.: 0.730. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 0.785 - 0.0011\, t$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert rondom eene middelwaarde van **1.40** Erg. per graad.

XII.

norm. Butylamine: $C_4H_9NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—21°	0.853	1137.6	26.1	0.785	536.2
0	0.779	1038.6	23.8	0.764	497.9
25.3	0.695	926.6	21.2	0.739	453.5
41	0.650	866.6	19.7	0.723	427.5
55	0.606	808.4	18.4	0.709	404.6
70.8	0.574	765.2	17.4	0.693	388.5

Molekuulgewicht: **73.1.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 760.5 mM. druk was 't kookpunt 76° tot 78° C.; de vloeistof kristalliseert in een bad van vast koolzuur en alkohol, en smelt dan bij —46° C. Het specifiek gewicht bij 0° C. is: 0.764; bij 25° C.: 0.739; bij 40° C.: 0.727. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.764 - 0.001\, t$. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: 17.0 Erg.

De temperatuurkoëfficient van μ daalt geleidelijk met stijgende temperatuur: tusschen —21° en 0° C.: **1.82**; tusschen 0° en 25° C.: **1.75**; tusschen 25° en 55° C.: **1.64**; en tusschen 55° en 71° C.: **1.02** Erg. per graad.

Isobutylamine: $C_4H_9NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—70°	0.931	1243.5	28.9	0.812	580.5
—20.5	0.779	1038.5	24.0	0.771	499.0
0	0.730	973.2	22.4	0.750	474.4
25.3	0.666	887.9	20.4	0.724	442.3
41.8	0.626	831.2	18.8	0.706	414.5
55.8	0.574	761.0	17.7	0.692	395.5

Molekuulgewicht: **73.10**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM,

Onder 760.5 mM. druk kookt het amine bij 67° tot 68° C.; het is bij —70° nog dunvloeibaar. Bij 0° C. was de dichtheid: 0.750; bij 25° C.: 0.724; bij 50° C.: 0.698. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.7505 - 0.00104\, t$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert wat rondom de middelwaarde van: **1.44** Erg. per graad.

XIV.

Diïsobutylamine: $\{(CH_3)_2 CH . CH_2\}_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Druk H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—72°	0.994	1325.2	29.9	0.825	868.5
—22.5	0.838	1124.4	25.4	0.782	764.6
0	0.769	1026.4	23.2	0.763	709.9
10	0.731	974.9	21.9	0.754	675.5
23	0.691	924.0	20.7	0.743	644.8
35.2	0.660	879.9	19.7	0.733	619.2
45	0.634	842.8	18.8	0.724	595.8
56.7	0.605	802.6	17.8	0.714	569.3
63	0.583	775.2	17.2	0.709	552.7
* 80.9	0.515	686.6	15.9	0.693	518.8
* 104.5	0.459	611.9	14.1	0.673	469.1
* 125	0.408	544.3	12.5	0.656	423.1

Molekuulgewicht: **129.16**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04595 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04777 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 760 mM. druk kookt het amine konstant bij 142° C. Bij —78° wordt de vloeistof wel zeer viskeus, doch kristalliseert niet. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **11.3** Erg. per cM². Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald op: 0.763 bij 0° C.; 0.741 bij 25° C.; 0.720 bij 50° C. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 0.763 - 0.00086\, t$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.40** Erg. per graad Celsius.

Triisobutylamine: $(C_4H_9)_3N$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—21°	1.026	1367.9	24.5	0.797	926.2
0	0.982	1309.1	23.4	0.782	895.9
20.5	0.932	1243.1	22.2	0.767	861.0
35.3	0.894	1191.9	21.3	0.757	833.4
50.5	0.862	1149.2	20.5	0.745	810.6
65.5	0.825	1100.1	19.6	0.733	783.5
75.5	0.798	1063.9	18.9	0.725	761.1
90.3	0.758	1010.6	18.0	0.713	732.9
99.8	0.726	968.1	17.2	0.704	706.3
115.1	0.684	911.9	16.2	0.692	672.9
124.5	0.652	869.2	15.4	0.683	645.3
139	0.612	814.0	14.4	0.672	610.0
155.8	0.563	751.0	13.3	0.654	573.6
170	0.519	693.0	12.2	0.640	533.9
185	0.471	627.0	11.0	0.626	488.5

Molekuulgewicht: **185.26**. Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt onder 754 mM. druk konstant bij 189° C. In een bad van vast koolzuur en alkohol wordt het vast, en smelt dan bij —24° C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **10.6** Erg. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald: bij 0° C. was het: 0.782; bij 25° C.: 0.764; bij 50° C.: 0.745. Bij $t°$: $d_{4°} = 0.782 - 0.0007\,t - 0.0000008\,t^2$. De temperatuurkoëfficient van μ groeit geleidelijk aan met stijgende temperatuur: tusschen —21° en 0° is hij: **1.44**; tusschen 0° en 100° C.: **1.86**; tusschen 100° en 185° C.: gemiddeld **2.61** Erg. per graad.

XVI.

tertiair-Butylamine: $(CH_3)_3 . C . NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—30°	1.023	1364.0	22.5	0.747	477.8
– 15	0.956	1274.5	21.0	0.732	452.0
0	0.884	1177.7	19.4	0.716	423.8
10	0.840	1120.2	18.4	0.706	405.7
20	0.797	1061.0	17.4	0.694	388.1
29.5	0.749	999.0	16.4	0.685	369.0
40.5	0.698	930.6	15.3	0.672	348.6

Molekuulgewicht: **73 1**. Straal van de kapillaire buis: 0.03343 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt onder 757 mM. druk bij 44° C. In een bad van vast koolzuur en alkohol wordt het bij —54° C. vast tot eene witte kristalmassa. Bij het kookpunt is χ ongeveer **14.9** Erg. per cM². Bij 0° C. was het specifiek gewicht: 0.716; bij 25°: 0.689; bij 40° C.: 0.672. In 't algemeen bij $t°$: $d_{4°} = 0.716 - 0.001048\,t - 0.000001\,t^2$. Tusschen —30° en 0° C. is de temperatuurkoëfficient van μ ongeveer: 1.85 Erg.; later vrij konstant: **1.25** Erg. per graad.

XVII.

norm. Amylamine: $C_5H_{11}NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−21°	0.861	1146.7	25.9	0.791	595.1
0	0.789	1054.7	24.1	0.770	563.5
25.5	0.730	973.2	21.9	0.746	523.2
41.2	0.669	895.3	20.4	0.731	494.0
55.5	0.641	858.1	19.2	0.718	470.5
70.9	0.601	800.7	17.9	0.705	444.1
85.0	0.568	762.1	17.0	0.692	427.0
99.8	0.526	701.1	15.6	0.681	396.0

Molekuulgewicht: **87.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder 762 mM. druk bij 103° tot 104° C.; zij wordt bij — 79° vast en kristalliseert dan in naalden, die bij — 38° C. smelten. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald op 0.770 bij 0° C.; 0.746 bij 25° C.; 0.723 bij 50° C. Bij t° C. in het algemeen: $d_{4^\circ} = 0.770 - 0.00098\,t + 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **1.68** Erg. per graad.

XVIII.

Isoamylamine: $C_5H_{11}NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−69°	1.010	1346.5	30.9	0.840	682.1
−20.5	0.780	1042.0	25.9	0.791	595 1
0	0.779	1038.6	23.7	0.771	553.9
25.5	0.701	934.6	21.2	0.747	506.1
41.3	0.661	879.5	19.8	0.734	478.2
55.8	0.612	818.8	18.6	0.720	455.1
70.5	0.589	784.0	17.6	0.705	436.7
85.8	0.520	693.3	15.6	0.692	391.9

Molekuulgewicht: **87.12**. Straal van de kapillaire buis: 0.04676 cM. Indompelingsdiepte: 0,1 mM.

Onder 761 mM. druk kookt het amine bij 95° tot 97° C., en is bij — 72° C. nog eene dunne vloeistof. Het specifiek gewicht bij 0° C. was: 0.771; bij 25° C. 0.747; bij 50° C. 0.724. In 't algemeen bij t° C.: $d_{4^\circ} = 0.771 - 0.00098\,t + 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ slingert wat rondom de waarde: **1.88** Erg per graad.

Diisoamylamine: $[(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2]_2\,NH.$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwik-zilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
*—20°	0.838	1117.2	26.5	0.801	894.9
* 0	0.778	1037.4	24.6	0.784	842.7
29.9	0.698	930.6	21.7	0.760	759.0
48.8	0.647	862.6	20.1	0.746	711.7
65	0.612	816.4	19.0	0.732	681.3
80.8	0.578	770.3	17.9	0.721	648.4
104.5	0.518	690.8	16.0	0.705	588.3
124	0.475	633.3	14.6	0.691	544.0
151.5	0.413	550.6	12.6	0.675	476.9
178.5	0.354	471.9	10.8	0.659	415.4

Molekuulgewicht: **157.19.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04777 c.M.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04839 c.M.
Indompelingsdiepte: 0.1 m.M.

De vloeistof kookt konstant bij 188° C. en 760 m.M. In vast koolzuur en alkohol kristalliseert het amine, en wordt dan bij —44° C. pas weer vloeibaar. Bij 't kookpunt heeft χ de waarde: **10.2** Erg. per cM². Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald: bij 0° C. was het: 0.784; bij 25° C.: 0.764; bij 50° C.: 0.745. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4°} = 0.784 - 0.00084\,t + 0.0000008\,t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is gemiddeld: **2.37** Erg. per graad.

XX.

tertiair-Amylamine: $(CH_3)_2\,(C_2H_5)\,C\,.\,NH_2.$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwik-zilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—70°	1.252	1669.1	27.6	0.830	695.9
—19	1.101	1466.5	24.2	0.786	605.0
0	1.018	1357.2	22.4	0.756	554.7
9.5	0.983	1310.5	21.6	0.747	530.3
20	0.935	1245.1	20.5	0.736	498.2
29.3	0.895	1199.3	19.7	0.727	474.9
40.5	0.854	1138.5	18.7	0.716	446.3
50.5	0.812	1082.9	17.8	0.707	421.5
60	0.758	1011.0	16.6	0.697	383.0
70	0.709	945.2	15.5	0.688	344.9

Molekuulgewicht: **87.11.**

Straal van de kapillaire buis: 0.03343 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 757 mM. druk kookt het amine bij 76°.5 C. Bij —78° is het amine nog dunvloeibaar, zonder een zweem van kristallisatie. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **15.0** Erg. per cM². Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald; het was bij 0° C.: 0.756; bij 25° C.: 0.731; bij 50° C.: 0.707; bij $t°$ C. in het algemeen: $d_{4°} = 0.756 - 0.00102\,t + 0.0000008\,t^2$.

Tusschen —70° en 50° is de temperatuurkoëfficient van μ vrijwel konstant, en gemiddeld: **2.54** Erg.; boven 50° stijgt hij op cirka: **3.9** Erg.

XXI.

norm. Hexylamine: $C_6H_{13} . NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—18°	1.171	1562.1	28.0	0.801	704.7
0	1.125	1499.8	26.9	0.785	686.2
20.4	1.058	1410.5	25.2	0.767	652.8
35.1	1.010	1347.6	24.1	0.754	631.5
50	0.956	1274.6	22.9	0.740	607.6
65	0.911	1215.6	21.7	0.725	583.7
74.8	0.884	1179.3	21.0	0.715	570.1
90.4	0.832	1109.2	19.8	0.700	545.2
99.8	0.795	1059.9	18.9	0.689	525.9
116	0.728	972.5	17.4	0.673	491.8
124.5	0.696	929.3	16.5	0.664	470.6

Molekuulgewicht: **101.13**. Straal van de kapillaire buis: 0.03636 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt bij 129°—130° C. onder 742 mM. druk; zij wordt in vast koolzuur en alkohol vast. en smelt dan bij —19° C. Bij het kookpunt is χ: 16.0 Erg. Bij 0° C. is het soortelijk gewicht: 0.7855; bij 25° C. 0.763; bij 40° C. 0.749; bij $t°$ C. $d_{4^o} = 0.7855—0.00088\, t — 0.0000008\, t^2$.

De temperatuurkoëfficient van μ is in 't eerst klein: tusschen —18° en 0° ongeveer **1.03** Erg; tusschen 0° en 75° is hij bijna konstant **1.55** Erg per graad, en stijgt dan boven 75° C. geleidelijk van **1.55** Erg tot **2.50** Erg.

XXII.

Isohexylamine: $[(CH_3)_2\, CH . CH_2 . CH_2 . CH_2]\, NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—75°	1.397	1862.5	30.8	0.840	751.0
—20.8	1.203	1603.8	26.5	0.798	668.6
0	1.126	1501.6	24.8	0.780	635.3
10	1.096	1461.2	24.1	0.771	622.2
20	1.074	1430.2	23.3	0.762	606.3
29.8	1.021	1359.7	22.5	0.754	589.5
40.5	0.991	1321.2	21.8	0.744	576.3
60	0.924	1231.9	20.3	0.724	546.5
70	0.894	1191.9	19.6	0.716	532.1
80	0.861	1148.6	18.9	0.707	516.9
90	0.828	1103.9	18.1	0.698	499.3
100	0.795	1059.9	17.4	0.686	485.6
110.2	0.765	1019.9	16.7	0.676	470.6
121	0.726	969.1	15.9	0.665	453.0

Molekuulgewicht: **101.13**. Straal van de kapillaire buis: 0.03343 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het amine kookt onder een druk van 751 mM. bij 123° C. Bij — 79° C. is het nog eene dunne vloeistof. Bij het kookpunt zal χ ongeveer de waarde: 15.8 Erg per cM². hebben. Het specifiek gewicht werd volumetrisch bepaald; het is bij 0° C. 0.780; bij 25° C. 0.758; bij 50° C. 0.735. Bij $t°$ in het algemeen: $d_{4^o} = 0.780 — 0.00086\, t — 0.0000008\, t^2$. De temperatuurkoëfficient van μ slingert rondom eene middelwaarde van : **1.51** Erg per graad.

norm. Heptylamine : $C_7H_{15}NH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes :	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
− 18°.5	0.902	1202.4	27.5	0.804	752.8
0	0.857	1142.5	26.1	0.787	724.7
25.3	0.793	1057.2	24.1	0.765	681.9
41.5	0.744	993.0	22.7	0.750	650.9
56	0.714	950.8	21.5	0.737	623.7
70.9	0.663	886.2	20.3	0.723	596.4
84.5	0.634	845.2	19.1	0.711	567.5
100	0.607	809.2	18.3	0.697	551.0
*115.2	0.541	724.1	17.0	0.684	518.3
*130.8	0.545	723.8	15.7	0.669	485.8
*145.5	0.507	673.2	14.4	0.657	451.0

Molekuulgewicht **115.15**.

Straal van de kapillaire buis : 0.04676 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze : 0.04529 cM.
Indompelingsdiepte : 0.8 mM.

Het amine kookt onder 761 mM. druk bij 152° tot 154° C. De vloeistof laat zich onderkoelen, doch wordt in een mengsel van vast koolzuur en alkohol tot eene kleurlooze kristalmassa, die bij — 18° C. smelt.

Boven 130° begint eene langzame ontleding bemerkbaar te worden.

Bij 0° C. was de dichtheid : $d_4 = 0.7875$; bij 25° C.: 0,7650 ; bij 40° C.: 0.7515. Bij t° C. kan zij berekend worden uit : $d_{4^\circ} = 0.7875—0.0009\ t$.

De temperatuurkoëfficient van μ wordt met stijgende temperatuur geleidelijk grooter : tusschen —18° en 0° C.: **1.52** Erg.; tusschen 0° en 25° C.: **1.69** ; tusschen 25° en 71° C.: **1.87** en tusschen 71° en 145° gemiddeld ongeveer : **1.96** Erg per graad Celsius.

XXIV.

Formamide : $HCONH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
*0°	1.875	2499.7	59.6	1.167	596
29.9	1.806	2407.3	56.6	1.136	566
48.1	1.755	2340.3	55.1	1.120	551
65	1.702	2269.2	53.4	1.107	534
80.7	1.661	2214.8	52.1	1.094	521
104.5	1.598	2131.0	50.1	1.080	501
123.2	1.551	2068.2	48.6	1.071	486
152	1.460	1946.8	45.7	1.058	456

Molekuulgewicht : **45.03**.

Straal van de kapillaire buis : 0.04777 cM.; bij de met * gemerkte waarneming was deze : 0.04839 cM.
Indompelingsdiepte : 0.1 mM.

De vloeistof kookt onder ongeveer 18 mM. druk bij 114° C. In een koudmakend mengsel stolt zij tot eene witte kristalmassa, die bij —5° C. smelt. Boven 145° treedt allengs ontleding der stof in, kenbaar aan eene ontwikkeling van gasbelletjes.

De χ-t-lijn daalt dientengevolge snel naar de t-as. Het specifiek gewicht bij 25° C. was : 1.1412 ; bij 50° C. 1.1187 ; bij 75° C. 1.0994 ; bij t° : $d_{4^\circ} = 1.1669 — 0.001092\ t + 0.00000251\ t^2$.

De temperatuurkoefficient van μ is, evenals bij het water, zeer klein, en gemiddeld : **0.91** Erg per graad.

§ **3**. De verkregen gegevens zijn in de tabellen I—XXIV bijeengebracht, terwijl het onderling verband der overeenkomstige μ-t-lijnen, uit de fig. **1**—**3** af te lezen is.

Molekulaire Oppervlakte-Energie
μ in Erg per c.M².

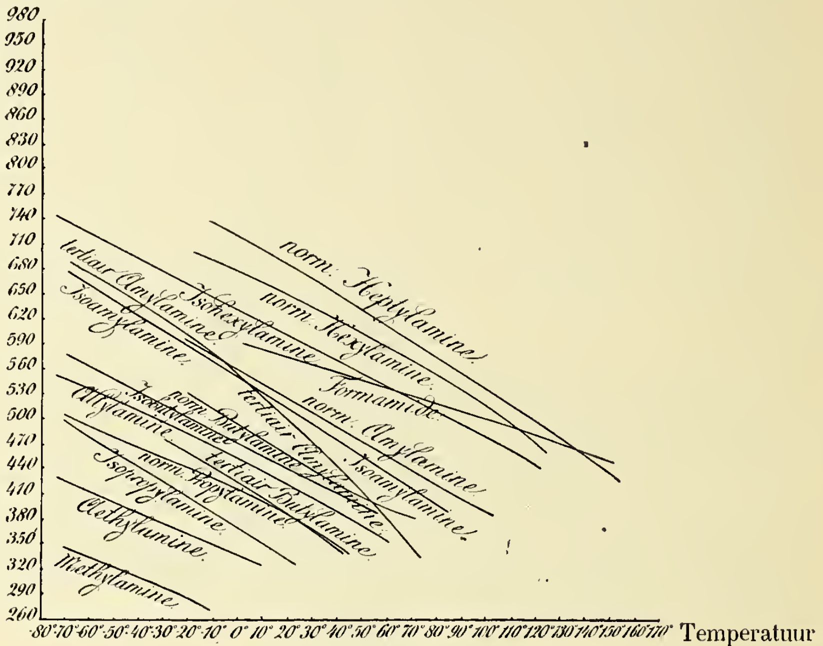


Fig. 1. Primaire Aminen.

Molekulaire Oppervlakte-Energie
μ in Erg per c.M².

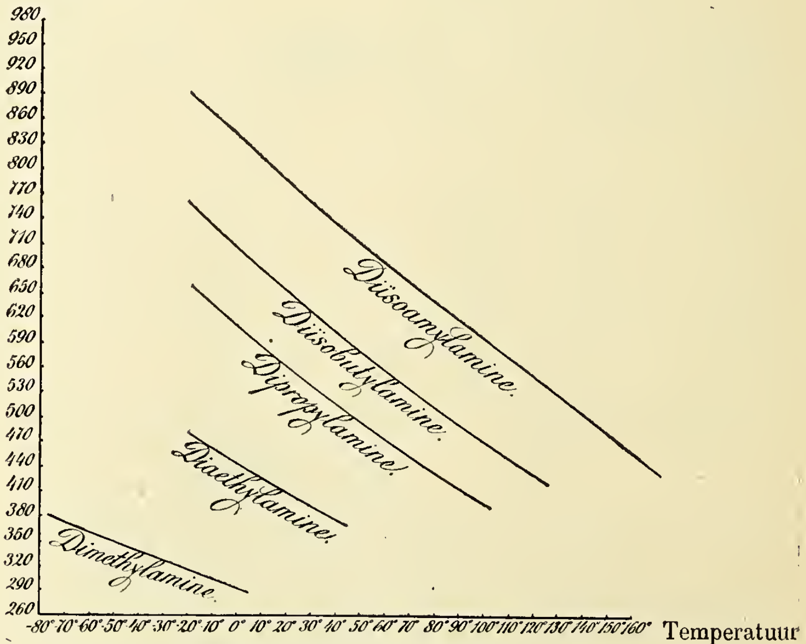


Fig. 2. Secundaire Aminen.

Uit deze onderzoekingen blijkt nu, dat vooreerst de vervanging van H-atomen in het NH_3-molekuul door koolwaterstofresten, de oppervlakte-spanning der vloeibare verbindingen bij dezelfde temperatuur regelmatig doet stijgen; en dat, — als men van bijzonderheden afziet, — die stijging in het algemeen parallel gaat aan de vergrooting van het aantal C- en H-atomen. Dat echter ook bij hetzelfde aantal C- en H-atomen, de konfiguratie daarbij eene belangrijke rol speelt, is spoedig in te zien; zoo liggen de μ-t-lijnen voor bijv. $(C_3H_7)NH_2$ niet alleen boven die voor $(CH_3)_3N$, enz., maar bovendien blijkt uit fig. 1 zeer duidelijk, dat *gansch algemeen bij overeenkomstig-gekonstitueerde isomere aminen, diegene met de normale koolstofketens steeds eenē grootere oppervlakte-spanning bij bepaalde temperatuur hebben, dan die met vertakte koolstofketens; en dat in 't algemeen de oppervlakte-spanning van zulke isomeren onder dezelfde omstandigheden des te lager is, naarmate de koolwaterstofketen méér vertakt is* (b.v. *butyl-*, *isobutyl-*, en 3[air] *butyl-amine*; evenzoo bij de korresp. *amylaminen* tusschen 10° en 70°; enz.)

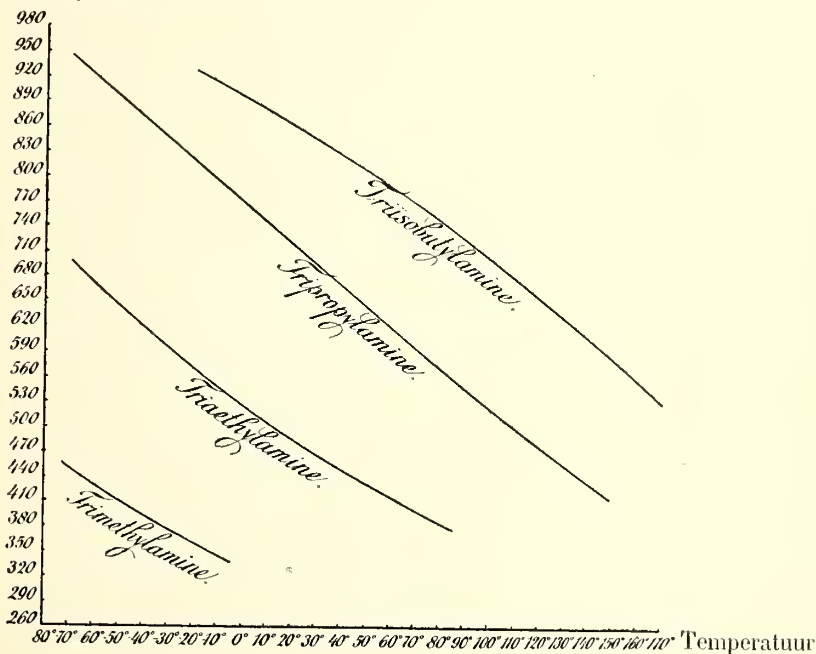


Fig. 3.
Tertiaire Aminen.

Bij vergelijking van 't primaire, sekundaire en tertiaire amine van eenzelfde alkylrest blijkt, dat *de temperatuurkoëfficienten van μ veelal*

voor het 1aire en 3aire amine analoog, voor het 2aire echter grooter zijn dan voor de eerstgenoemde.

Echter is het tevens duidelijk, dat eene direkte vergelijking van de μ-t-lijnen met het doel, om den invloed van de substitutie door koolwaterstofresten in homologe verbindingen na te gaan, eigenlijk alleen kan geschieden bij aminen van denzelfden typischen bouw, dus bijv. bij vergelijking van alle 1aire aminen met elkaar, of van alle 2aire resp. 3aire met elkander (fig. 1, 2 en 3). Inderdaad is dan de regelmatige stijging van μ bij vervanging door meer gekompliceerde alkylresten, terstond in het oog vallend.

Wat de temperatuurkoëfficienten van μ betreft, zoo kan worden opgemerkt, dat deze in het algemeen vrij *klein* zijn; de *kleinste* waarden komen voor bij de *primaire* aminen (1.2—1.8), terwijl zij bij de sekundaire aminen wat grooter (1.7—2.3) zijn, en evenzoo bij de tertiaire allengs meer tot de waarde van de bij andere organische verbindingen naderen. Echter zijn er op deze regels ook uitzonderingen: zoo is bijv. $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ bij het *di*methylamine *kleiner* dan bij het *mono*methylamine.

Tenslotte blijkt ook hier weer, evenals vroeger, dat de vergrooting van de oppervlakte-energie door de substitutie van H door *onverzadigde* koolwaterstofresten veel aanzienlijker is, dan bij vervanging van H door verzadigde radikalen: zulks kan in dit geval weer blijken door vergelijking van de gegevens voor het *allyl-amine* eenerzijds met die voor *propyl-* en *isopropylamine* anderzijds.

Eindelijk is onder deze stikstofderivaten nog het *formamide* opgenomen; ofschoon zij slechts één C-atoom bevat, blijkt μ bij deze verbinding zéér veel grooter te zijn dan bijv. voor $(CH_3)NH_2$, enz. Daaruit is de invloed van de sterk negatieve zuurstof, bovendien die van de onverzadigde carboxyl-groep, duidelijk te erkennen.

Daarbij blijkt deze vloeistof, die als oplosmiddel in enkele opzichten aan de sterk dissocieerende oplosmiddelen herinnert, een *zeer kleinen* temperatuurkoëfficient $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ te hebben: gemiddeld 0.89 Erg per graad. Het ware van belang, het gedrag van in deze vloeistof opgeloste zouten tegenover den elektrischen stroom na te gaan; naar analogie van het water, zou men hier uit de kleine waarde voor $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ tot een hoogen graad van associatie der vloeistof kunnen besluiten.

Anorganisch Chemisch Laboratorium

Groningen, April 1915. *der Rijks-Universiteit.*

Voor de boekerij der Akademie wordt ten geschenke aangeboden:

1°. Door den Heer J. CARDINAAL, namens den Heer F. A. VENING MEINESZ, een exemplaar van diens dissertatie: „*Bijdragen tot de theorie der slingerwaarnemingen.*"

2°. Door den Heer S. HOOGEWERFF, namens Prof. P. D. C. KLEY te Delft, een exemplaar van diens werk: „BEHRENS-KLEY, *Mikrochemische Analyse.* Zugleich dritte Auflage der Anleitung zur mikrochemischen Analyse von H. BEHRENS." Teil I und II.

De vergadering wordt gesloten.

---

14 Mei, 1915.

REGISTER.